

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-005138

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.Cl.

G03C 1/498
G03C 1/74
G03C 1/76

(21)Application number : 11-178721

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 24.06.1999

(72)Inventor : KURAKI YASUO

(54) COATING FLUID AND HEAT DEVELOPABLE IMAGE RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating fluid used for forming the outermost layer of a recording material which is heat-developed at a specified temperature and causing no deterioration of a coated surface state in coating by preparing an aqueous coating fluid containing a latex and having a specified silicone content or below.

SOLUTION: The coating fluid used for forming the outermost layer of a heat developable image recording material which has at least an image forming layer and the outermost layer on at least one side of the substrate and is heat-developed at a temp. of 80-140° C is an aqueous coating fluid containing a latex and having ≤50 ppm silicone content. Preferably the coating fluid contains lubricant dispersed fine particles, also contains a fluorine-containing surfactant and has 22-35 dyn/cm surface tension and pH 2-7.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-5138

(P2001-5138A)

(43)公開日 平成13年1月12日(2001.1.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 C 1/498		G 0 3 C 1/498	2 H 1 2 3
1/74	3 5 1	1/74	3 5 1
1/76	3 5 1	1/76	3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 35 頁)

(21)出願番号 特願平11-178721

(22)出願日 平成11年6月24日(1999.6.24)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 椋木 康雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社足柄研究所内

(74)代理人 100095843

弁理士 釜田 淳爾 (外2名)

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 BA00 BA14

BA46 BA49 BB00 BB16 BB17

BB20 BC00 BC01 BC11 CB00

CB03

(54)【発明の名称】 塗布液および熱現像画像記録材料

(57)【要約】

【課題】 塗布に際して塗布面状の悪化がなく、塗布・乾燥して作成された熱現像感材の取扱い中に搬送不良による熱処理ムラ等を生じない最外層塗布液を提供すること。

【解決手段】 支持体の少なくとも一方に少なくとも画像形成層と最外層を有し、80℃以上140℃以下の現像温度で熱現像処理が行われる熱現像画像記録材料の、最外層を形成するために使用する最外層塗布液であって、ラテックスを含有しシリコン含有量が50ppm以下の水系塗布液であることを特徴とする最外層塗布液。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の少なくとも一方に少なくとも画像形成層と最外層を有し、80℃以上140℃以下の現像温度で熱現像処理が行われる熱現像画像記録材料の、最外層を形成するために使用する最外層塗布液であって、ラテックスを含有しシリコン含有量が50ppm以下の水系塗布液であることを特徴とする最外層塗布液。

【請求項 2】 滑り剤分散微粒子を含有することを特徴とする請求項 1 の最外層塗布液。

【請求項 3】 含フッ素系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 の最外層塗布液。

【請求項 4】 表面張力が22ダイン/cm以上35ダイン/cm以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかの最外層塗布液。

【請求項 5】 pHが2以上7以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかの最外層塗布液。

【請求項 6】 支持体の少なくとも一方に熱現像画像形成層と最外層を有し、80℃以上140℃以下の現像温度で熱現像処理が行われる熱現像画像記録材料において、最外層がラテックスと滑り剤分散物を含有しシリコン含有量が50ppm以下である最外層塗布液を塗布・乾燥して作成されたことを特徴とする熱現像画像記録材料。

【請求項 7】 最外層の内側に形成された1以上の層も、ラテックスと滑り剤分散物を含有しシリコン含有量が50ppm以下である塗布液を塗布・乾燥して作成されたことを特徴とする請求項 6 の熱現像画像記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像画像記録材料に関するものであり、特に写真製版用に用いられる熱現像画像記録材料に関し、スキャナー、イメージセッター用画像記録材料に関し、さらに詳しくは、熱現像でフィルムの搬送性トラブルがなくかつ傷付き故障のない熱現像画像記録材料に関する。さらに写真性能を悪化することのない帯電防止性に優れたカラー写真製版に適する熱現像画像記録材料、熱現像用マイクロ感材及び熱現像用のレントゲン感材にも関するものである。

【0002】

【従来の技術】写真感光材料の露光方法の一つに、原図を走査し、その画像信号に基づいてハロゲン化銀写真感光材料上に露光を行い、原図の画像に対応するネガ画像もしくはポジ画像を形成するいわゆるスキャナー方式による画像形成方法が知られている。さらにスキャナーからフィルムに出力した後、返し工程を経ずに直接刷版に焼き付けるケースやソフトなビームプロファイルを有するスキャナー光源に対しては超硬調な特性を有するスキャナー感材が求められている。支持体上に感光層を有

し、画像露光することで画像形成を行う感光材料は、数多く知られている。それらの中でも、環境保全や画像形成手段が簡易にできるシステムとして、熱現像により画像を形成する技術が挙げられる。近年写真製版分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・スキャナーまたはレーザー・イメージセッターにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる写真製版用途の感光性熱現像材料に関する技術が必要とされている。これらの感光性熱現像材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単に環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】熱現像により画像を形成する方法は、例えば米国特許第3,152,904号、同3,457,075号、およびD. モーガン(Morgan)とB. シェリー(Shelly)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアلز(Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shepp)編集、第2頁、1969年)に記載されている。このような感光材料は、還元可能な非感光性の銀源(例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒(例えばハロゲン化銀)、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。感光材料は常温で安定であるが、露光後高温(例えば80℃以上)に加熱した場合に、還元可能な銀源(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【0004】この場合、フィルムの取り扱いは従来の湿式に比べ、その簡便性から今まで以上に過酷に取り扱われる。例えば、高速搬送での搬送性や傷付きであり、現像中でのジャミングや搬送ローラーへの巻き付き故障の原因となる。さらにまたは保存中に感材の表面とバック面がくっつく故障が発生する。そして、静電気による帯電故障のゴミ付きとなり商品価値を著しく低下させる。これらの、課題を解決するために熱現像感材が提案されているが、その作成に当たっては従来感材で中心であったゼラチンバインダーが、熱に対して収縮することから利用できないという大きな問題に当たっている。この解決として、疎水性ポリマーであるラテックスバインダーが鋭意研究されてきた。しかし、その作成に際して大きな問題として塗布適性が不良となることが挙げられ、その改善がポイントとなっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこれら従来技

術の問題点を解消することを解決すべき課題とした。すなわち、本発明は、熱現像塗布に際して塗布面状の悪化のない最外層塗布液を提供すること解決すべき課題の一つとした。さらに、塗布・乾燥して作成された熱現像感材の取扱い中に搬送不良による熱処理ムラを発生しない熱現像画像記録材料を提供すること解決すべき課題の一つとした。さらにまた取扱い中に傷の付きにくいかつ接着跡のつきにくい熱現像画像記録材料を提供すること解決すべき課題の一つとした。又、取り扱い時におけるゴミ付き故障や静電気トラブルのない熱現像画像記録材料を提供することを解決すべき課題の一つとした。更にまた熱現像後の時間経過における寸法変化が少ない熱現像画像記録材料を提供することを解決すべき課題の一つとした。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ラテックスを含有しシリコン含有量が特定濃度以下である水系塗布液を用いて最外層を形成すれば所期の効果を奏する優れた熱現像画像形成材料を製造しうることを見出し、本発明を提供するに至った。すなわち本発明によれば、支持体の少なくとも一方に少なくとも画像形成層と最外層を有し、80℃以上140℃以下の現像温度で熱現像処理が行われる熱現像画像記録材料の、最外層を形成するために使用する最外層塗布液であって、ラテックスを含有しシリコン含有量が50ppm以下の水系塗布液であることを特徴とする最外層塗布液が提供される。本発明の好ましい態様では、最外層塗布液は滑り剤分散微粒子を含有する。また、含フッ素系界面活性剤を含有することも好ましい。さらに、本発明の最外層塗布液は表面張力が22ダイン/cm以上35ダイン/cm以下であり、また、pHが2以上7以下であることが好ましい。本発明の別の側面によれば、支持体の少なくとも一方に熱現像画像形成層と最外層を有し、80℃以上140℃以下の現像温度で熱現像処理が行われる熱現像画像記録材料において、最外層がラテックスと滑り剤分散物を含有しシリコン含有量が50ppm以下である最外層塗布液を塗布・乾燥して作成されたことを特徴とする熱現像画像記録材料が提供される。本発明の好ましい態様では、熱現像画像記録材料は、最外層の内側に形成された1以

【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明の最外層塗布液および熱現像画像記録材料の実施態様および実施方法について詳細に説明する。本発明の最外層塗布液は、最外層バインダーとしてのラテックスを含有することを一つの特徴とする。ラテックスは、水不溶性疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したバインダー

である。本発明で用いられるラテックスは、分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。なお本発明に好ましく用いるラテックスについては、「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などに記載されている。本発明のラテックス分散粒子の平均粒径は、1~5000nm、より好ましくは5~1000nm、特に好ましくは20~300nmである。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限はなく、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。本発明のラテックスは、均一構造のポリマーのラテックスでもよく、あるいはいわゆるコア/シェル型のポリマーのラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えてもよい。

【0008】本発明の最外層用バインダーに用いるポリマーラテックスのポリマーのガラス転移温度(T_g)は種々の機器と接触するために膜強度、接着故障防止の観点から15℃~100℃のガラス転移温度が特に好ましい。本発明のポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は-30℃~90℃、より好ましくは0℃~80℃程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は一時可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物(通常有機溶剤)で、例えば前述の「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に記載されている。本発明の最外層用ポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでも良い。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでも良いし、二種以上のモノマーが重合したコポリマーでも良い。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでも良い。ポリマーの分子量は重量平均分子量で5000~1000000、好ましくは10000~100000程度が好ましい。分子量が小さすぎるものはバインダーとしての力学強度が不十分であり、大きすぎるものは造膜性が悪く好ましくない。

【0009】本発明の熱現像画像記録材料の最外層塗布液中に用いられるポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート/エチルメタクリレート/メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒド

ロキシエチルメタクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマー、スチレン／ブタジエン／アクリル酸コポリマー、スチレン／ブタジエン／ジビニルベンゼン／メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート／塩化ビニル／アクリル酸コポリマー、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸コポリマーなど。またこのようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635、46583、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857、857x2(以上日本ゼオン(株)製)、VONCORT R3340、R3360、R3370、4280、2830、2210(以上大日本インキ化学(株)製)、ジュリマーET-410、530、SEK101-SEK301、FC30、FC35(以上日本純薬(株)製)、ポリゾールF410、AM200、AP50(以上昭和高分子(株)製)など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、20、30、40、VONDIC 1320NS(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C、LQ-618-1(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410、430、435、2507(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂としてはNipol G351、G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L513(以上旭化成工業(株)製)、アロンD7020、D5040、D5071(以上東亜合成(株)製)など、オレフィン樹脂としてはケミパールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。これらポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて二種以上ブレンドして用いてもよい。

【0010】本発明の最外層塗布液に添加されるポリマーラテックスとしては、アクリル系、スチレン系、アクリル／スチレン系、塩化ビニル系、塩化ビニリデン系のポリマーラテックスが好ましく用いられる。具体的にはアクリル樹脂系のVONCORT R3370、4280、Nipol Lx857、メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマー、塩化ビニル樹脂のNipol G576、塩化ビニリデン樹脂のアロンD5071が好ましく用いられる。また、スチレン／ブタジエン系のポリマーラテックスが好ましく用いられ、具体的にはゴム系樹脂のLACSTAR 3307B、Nipol Lx430、435が好ましく用いられる。本発明のバインダーには必要に応じて全バインダーの2.5wt%以下の範囲で親水性ポリマーを含有してもよく、例えば、各種ゼラチン類(アルカリ処理、酸処理、酵素処理、改質(フタル化、コハク化、トリメリット化など)、変性、特別な分子量分布等のゼラチンなど)、置換もしくは無置換のセルロース類、天然物のアラビアゴム、デキストランなどの親水性バインダーやポリビニルアルコ

ール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどを添加してもよい。さらに好ましくは、親水性ポリマーの添加量は最外層の全バインダーの1.5wt%以下が好ましい。

【0011】本発明の最外層塗布液のラテックス濃度は、1～40重量%であり、より好ましくは5～35重量%であり、特に好ましくは5～30重量%である。そして、塗布・乾燥後の熱現像画像感材中のラテックスの含有量は、0.5～10.0g/m²が好ましく、より好ましくは0.8～5.0g/m²の範囲が好ましい。本発明のラテックスを有する最外層塗布液中に、硬化剤を用いて架橋することも好ましい。さらに、親水性ポリマーを併用する場合特に好ましい。好ましい架橋剤としては、公知の硬化剤を使用することができる。これらは、例えば、前記RD307105、第X章の文献に記載されている化合物を使用することができる。その中でもイソシアネート基を2つ以上有する多官能イソシアネート化合物やエポキシ化合物などの使用が好ましい。このような硬化剤を使用することによって高分子量化し、ラテックスや親水性ポリマーの架橋により熱現像時の高温による膜の軟膜化を防止することができ、強いフィルム形成性膜を賦与することができる。最外層塗布液には、必要に応じてマツト剤、塗布助剤、濡れ剤などを含有してもよい。

【0012】次に本発明で最外層塗布液に添加される滑り剤について記す。本発明で好ましく利用される滑り剤分散微粒子においては、感材を塗布・乾燥して作成した後、表面あるいは表面近傍に存在して、接触する相手物質との摩擦を低減する素材であれば特に限定されないが、好ましくは一般式(1)で表される滑り剤である。

一般式(1) $(R^1COO)_pL(COOR^2)_q$
(式中、R¹およびR²は、炭素数1～60の置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基であり、pまたはqが2以上である場合、複数存在するR¹およびR²は互いに同一でも相違していてもよい；Lは、酸素原子または硫黄原子を含んでもよいp+q価の炭化水素基であり、pおよびqは0～6の整数を表し、1≤p+q≤6である)

【0013】一般式(1)で表される化合物における総炭素数は特に限定されないが、一般的には40～100が好ましく、さらに50～100がより好ましく、特に50～80が好ましい。R¹とR²の定義におけるアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基が有していてもよい置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシル基、スルホニ

ル基、スルフィニル基、アリール基およびアルキル基を挙げることができる。これらの基はさらに置換基を有してもよい。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アシル基およびアルキル基である。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子が好ましい。アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基におけるアルキル成分は後述する R^2 のアルキル基と同じである。アシルアミノ基、スルホニルアミノ基のアミノ基は N 置換アミノ基であってもよく、置換基はアルキル基が好ましい。アシルアミノ基、アシル基のカルボニル基およびスルホニルアミノ基のスルホニル基に結合する基はアルキル基、アリール基であるが、上記アルキル基が好ましい。

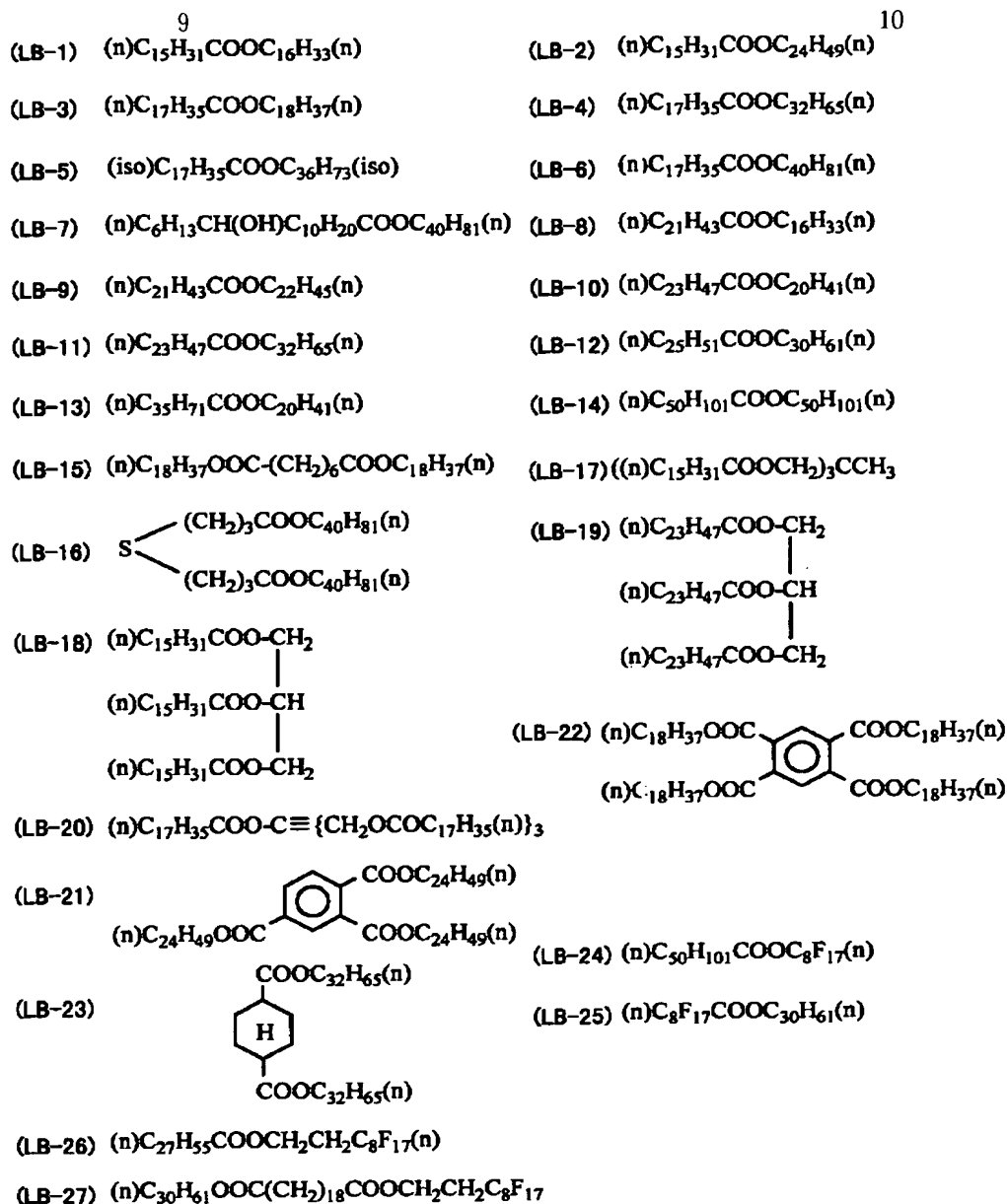
【0014】 R^1 および R^2 は、炭素数 1~60、好ましくは炭素数 1~40、より好ましくは炭素数 10~40 の置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基であり、これらアルキル基、アルケニル基、アラルキル基は、直鎖でも分岐鎖でも環状構造を含むものでもよく、これらが混合したものでもよい。好ましい R^1 および R^2 の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、*t*-オクチル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、2-ヘキシルデシル、オクタデシル、 C_nH_{2n-1} (n は 20~60 を表す)、エイコシル、ドコサニル、メリシニル、オクテニル、ミリストレイル、オレイル、エルシル、フェニル、ナフチル、ベンジル、ノニルフェニル、ジペンチ

ルフェニル、シクロヘキシル基およびこれらの上記置換基を有する基等を挙げることができる。L は、酸素原子または硫黄原子を含んでいてもよい $p+q$ 価の炭化水素基である。炭化水素基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは 1~60、より好ましくは 1~40、さらに好ましくは 10~40 である。 $p+q$ 価の炭化水素基における「 $p+q$ 価」とは炭化水素中の $p+q$ 個の水素原子が除かれて、そこに p 個の R^1COO- 基と q 個の R^2OCO- 基が結合することを示す。 p および q は 0~6 の整数を表し、 $1 \leq p+q \leq 6$ であり、好ましくは $1 \leq p+q \leq 4$ である。また、 p または q のいずれかが 0 である場合が好ましい。

【0015】本発明で用いる一般式 (1) で表される化合物は、合成物であっても天然物であってもよい。天然物、あるいは合成物であっても天然物の高級脂肪酸やアルコールを原料とした合成化合物は、炭素数の異なるものや直鎖と分岐のものを含み、これらの混合物となるが、これらの混合物を使用することも可能である。組成の品質安定性の観点では合成物が好ましい。特に天然物はその採取・精製工程で各種の薬品や添加剤が使用され、不純物の混入が避けられない。例えばシリコン系消泡剤の混入による塗布ハジキ故障などが大きな問題となる。なお、化合物としては、素材の主成分となるものを表す。以下に好ましい一般式 (1) で表される化合物の具体例を示す。

【0016】

【化 1】



【0017】これらの化合物は、例えば、特開昭58-90633号に一部記載がある。上記化合物に加え、天然物の例としてモンタン酸エステル、カルナウバWAX、オレオストックなども加えることができる。本発明で用いる一般式(1)で表される化合物は、融点が50℃以上200℃以下であり、より好ましくは60℃以上

【0018】本発明では、一般式(1)で表される化合物に加え、公知の他の滑り剤と併用することもできる。公知の滑り剤として好ましいものは、一般式(1)で表される化合物に類似する、例えば、米国特許第4,275,146号に記載の高級脂肪族アミド類、米国特許第3,933,516号に記載の高級脂肪酸もしくはその金属塩類、その他高級アルコールおよびその誘導体類、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、マイクロ

クリスタリンワックス、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル化合物等を挙げることができる。また、天然物の油脂、ワックス、オイル、例えば、蜜蝋なども併用することができる。さらに、併用できる好ましい公知の滑り剤として、市販または合成によって入手可能なシリコン系化合物を挙げることができる。シリコン系化合物にあってもポリオルガノシロキサン類が好ましい。これらの水溶液での利用に当たっては分散体の形で添加させることがこのましい。

【0019】本発明で用いる一般式(1)で表される滑り剤は、水溶液中で分散物の形で滑り剤層に添加される。この場合、水分散系で他の有機溶媒を適宜選択して含有することが出来る。その中で利用できる有機溶剤としては、例えばケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど)、アルコール類(炭素数1~8の低級アルコール、

例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコールなど)、グリコール誘導体類(セロソルブ、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなど)、炭素数1~5の低級脂肪酸エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチルなど)、ハロアルカン類(メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクレン、トリクロロメタン、トリクロロエタン、四塩化炭素など)、炭化水素類(オクタン、ソルベントナフサ、テレピン油、石油エーテル、シンナー、石油ベンジン、ベンゼン、トルエン、キシレンなど)、フェノール類(フェノール、レゾルシノールなど)、エーテル類(テトラヒドロフラン、ジオキサンなど)、リン酸エステル類(トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェートなど)、アミド系のDMFその他DMSOなどを挙げることができる。好ましくはアルコール類、ケトン類、グリコール誘導体類、低級脂肪酸エステル類、ハロアルカン類、炭化水素類である。特に、水を混合使用する溶媒系においては、水と均一溶媒となるアルコール類、ケトン類、グリコール誘導体類の中から選ばれる溶媒であり、水不使用の場合の溶媒としては炭化水素類、ケトン類、低級脂肪酸エステル類、ハロアルカン類の使用が好ましい。

【0020】この場合、水と有機溶剤の比率は100~50:0~50(容量%)であり、より好ましくは100~75:0~25(容量%)である。これらにより水系塗布液中での滑り剤の分散物の安定性、塗布性、得られる塗膜の平滑性、感材屑やゴミ等の付着防止、現像処理時のハジキ改良、耐傷性に優れるものである。なお、上記の有機溶媒は、同一もしくは異なる種類の溶媒と2種以上を混合して用いてもよい。微細分散物は公知の分散技術、例えば、機械的な剪断力による分散、超音波分散、2液混合による析出法などにより得られる。

【0021】一般式(1)を含む滑り剤分散粒子は、予め分散される前にその化合物の融点以上で溶融すること

が好ましい。そして、分散媒となる水溶剤系を同様に高温に加温しておき、この中に溶融した滑り剤を添加し各種の分散方法にて微細分散化すればよい。なお、滑り剤の融点が高い場合は上述の有機溶剤を少量添加して、滑り剤の有機溶剤混合体の形で高温溶解してもよい。一般式(1)の滑り剤を溶解する非水系有機溶剤にこれらを溶解したのち、水の中で他の水溶解性の界面活性剤を利用して微細分散し、そのまま滑り剤の分散粒子として最外層に添加してもよく、例えば非水系有機溶媒として酢酸エチルなどが好ましい。さらに有機溶剤を分散後に除去して滑り剤粒子分散物として利用することも有用である。この場合の優位点として、一般式(1)の化合物の融点が100℃以上でも、低温度で有機溶剤中で溶解混合することができ、水系での高融点滑り剤分散粒子を作成できることである。ここで、一般式(1)の化合物の融点は傷付き特性に対して有効な融点50℃以上であることから一般式(1)の滑り剤を使用する場合は、水の温度を50℃以上として分散することが好ましい。

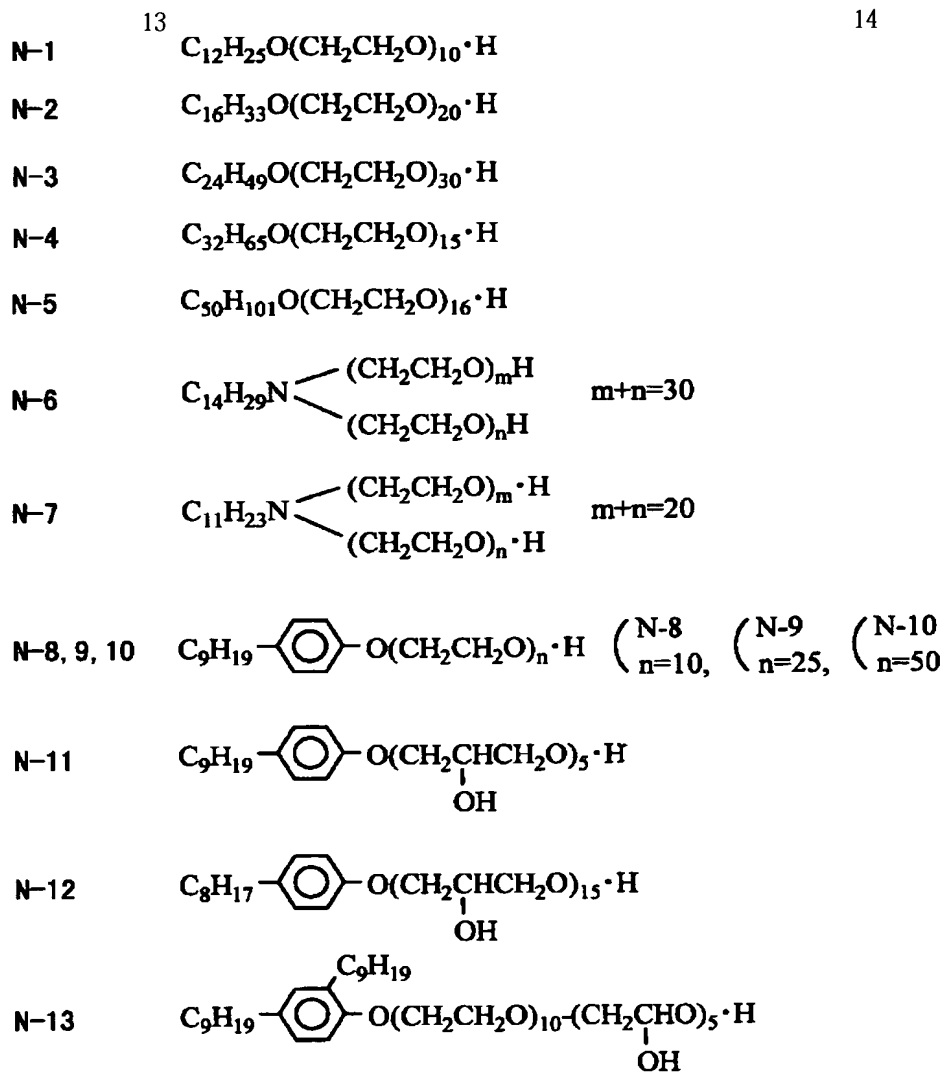
【0022】本発明においては、一般式(1)の化合物の分散に当たっては分散剤を使用することが好ましく、特に界面活性剤を使用することが好ましい。界面活性剤は、下記一般式(2)で表されるものが好ましい。

一般式(2) $R_o-A_o-X_o$

式中 R_o は少なくとも10個、好ましくは12個以上の炭素原子を含有する置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表わす。 A_o は二価の連結基または単結合を表わし、 X_o は水溶性基を表わす。 A_o は、好ましくはアルキレン基、アリーレン基又はそれらの複合基を表わし、これは酸素、エステル基、アミド基、スルホニル基、硫黄の如き異種原子で中断された二価の置換もしくは無置換の連結基であっても良い。好ましいこれらの界面活性剤の代表的な具体的化合物を下記に示すが、これらに限定されるものではない。

【0023】

【化2】



【0024】

* * 【化3】

N-14 ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル (n=20)

N-15 ポリオキシエチレンソルビタンモノオレイン酸エステル (n=15)

N-16 ポリオキシエチレンソルビタントリステアリン酸エステル (n=30)

N-17 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\cdot\text{H}$ N-18 $\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$

N-19 ソルビタンモノラウレート

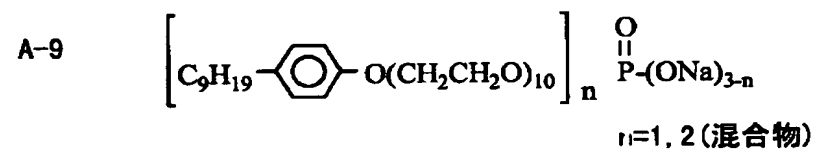
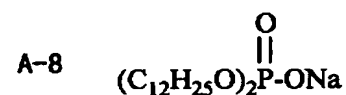
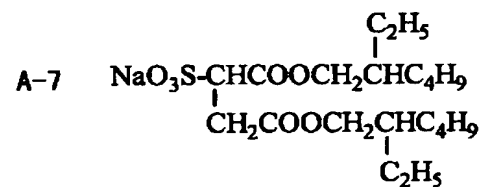
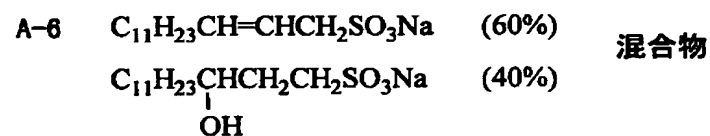
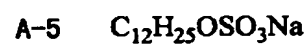
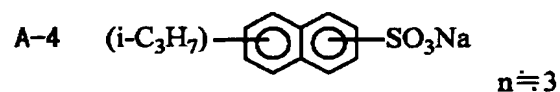
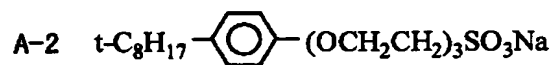
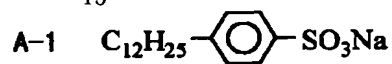
N-20 グリセリルモノオレエート

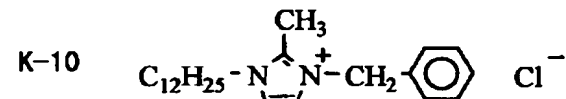
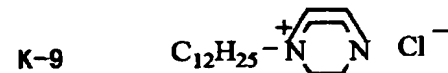
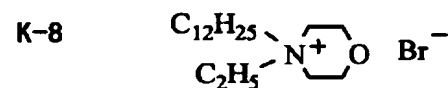
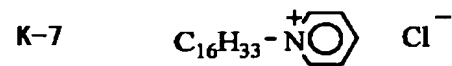
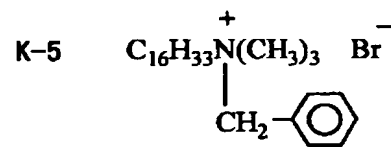
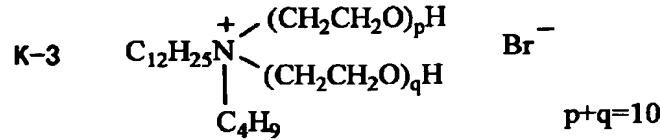
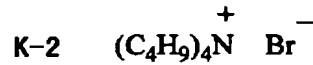
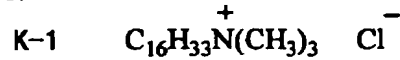
【0025】

【化4】

15

16





【0027】一般式(2)で表わされる界面活性剤は、一般式(1)の滑り剤に対して0.5~200重量%添加することが好ましく、より好ましくは1~100重量%であり、特に好ましいのは5~50重量%である。分散に当たっては一般式(1)の滑り剤と一般式(2)の分散剤を予め一緒に混合した後に、水、あるいは加温した熱水を加えても良いし、一般式(1)の滑り剤と一般式(2)の分散剤を別々に加えても分散しても良く、特に限定されない。以下に具体的な分散の実施例を記す。

(滑り剤分散微粒子の作成)化合物LB-7(融点90℃)100gとp-ノニルフェノキシポリオキシエチレン(平均重合度10)10g及びC₄₀H₈₁O(C₁₂H₂₅O)₁₆H10gを2リットルのステンレス分散機に添加し、100℃に加温して混合して均一にして粘性のある混合物を得た。この溶液に95℃の熱水800gを加え、高速でホモジナイザー(10000回転、10分)で分散

した。攪拌を継続しつつ分散機を冷却して内温を徐々に低下した。このようにして得られた滑り剤の分散微粒子は光回折法でその平均粒子径を評価したところ、0.14μmであった。

【0028】本発明では、画像形成層の最外層に本発明の一般式(1)からなる滑り剤分散微粒子を少なくとも1種含有する。その場合、一般式(1)で表される滑り剤は2種以上を、例えば一般式(1)で表わされる化合物を2種以上、あるいは一般式(1)で表わされる化合物とそれ以外の滑り剤との組み合わせ使用することができる。一般式(1)からなる滑り剤分散微粒子の塗設量は2~200mg/m²の範囲である。好ましくは5~100mg/m²であり、さらに好ましくは5~50mg/m²の範囲である。なお、一般式(1)で表される化合物とそれ以外の滑り剤の併用にあつては、一般式(1)で表される化合物は全滑り剤の50重量%以上が望ましい。特に70

重量%以上が好ましい。

【0029】本発明の最外層塗布液を塗布して得られる熱現像感材の画像層側の滑り性は、動摩擦係数が0.25以下が好ましく更に好ましくは0.2以下であり、特に好ましくは0.17以下である。ここで動摩擦係数の評価にあたっては、25℃、60%RHの環境下で、100gの荷重をかけた直径5mmのステンレス硬球を60mm/秒のスピードで、滑り剤を含有する最外層表面との動摩擦を測定したものである。

【0030】次に本発明の最外層塗布液は、シリコン含有量が50ppm以下であることを特徴とするものである。本発明においては、最外層塗布液は熱現像感材を作成するために、塗布・乾燥して製造される。特に、塗布時に面状の悪化を伴わない塗布液であることが必須である。鋭意本発明の塗布液を検討した結果、塗布面状は最外層塗布液に不純物として混入するシリコンの影響が極めて大きいことが判明した。ここで、本発明で述べるシリコンとは有機性のシリコンであり、シリカなどの無機珪素とは異なる。本発明の最外層塗布液のシリコン含有量は、好ましくは25ppm以下であり、より好ましくは10ppm、特に好ましくは5ppm以下であり少ないほど好ましい。ここで述べる塗布面状悪化とは、ハジキ状の欠陥であり現像後の画像の抜けやなって商品価値を損なうものであり、新聞用などでは200μm以上でまたグラフィックアーツでは20μm以上で、さらにマイクロ感材では10μm以上のサイズで問題となるものである。

【0031】本発明のシリコンの混入の原因としては、最外層塗布液に添加される素材や、それらを製造する処方上あるいは工程、さらには収納容器などから由来するものであることが挙げられる。例えば、ラテックス製造時の泡防止用として添加されたり、界面活性剤の濃縮工程での消泡として使用されたり、さらに搬送容器の離型剤として付着したシリコンなどを挙げるこおことができる。また、これらの製造メーカーでシリコン離型剤を製造している工程と共用されるタンク・配管からの混入なども挙げられる。したがって、本発明の最外層の塗布面状の改良のためには、添加される各種の素材の混入シリコンを少なくするか除去することが必要である。また、本発明の最外層塗布液を塗布する場合にも、シリコンの混入を極力避けることが必須である。それらは、例えば最外層調液設備からの送液ポンプからの漏れによるシリコンオイルの混入、攪拌シール部の潤滑シリコンオイルの滴れによる混入、作動ポンプからのシリコンミストの空気拡散による混入など、工程や環境からのシリコンに十分注意することが重要である。

【0032】次に、本発明ではフッ素含有界面活性剤が

最外層塗布液に利用される。フッ素系界面活性剤はその特異な特性から好ましく用いられ、特に少量添加で塗布液の表面張力を低下させ塗布性能に優れ面状も良好であること、更にフッ素基による帯電列上で負帯電性を示すことから帯電防止に利用できる点である。本発明に好ましく使用されるフッ素含有界面活性剤は下記一般式(3)で表される。

一般式(3) $Rf-A-X$

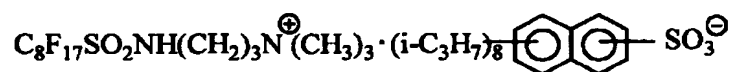
式中Rfは少なくとも3個、好ましくは7個以上のフッ素原子を含有する部分フッ素化又は全フッ素化された置換、無置換のアルキル基、アルケニル基、もしくはアリール基を表わす。Aは二価の連結基または単結合を表わし、Xは水溶性基を表わす。Aは、好ましくはアルキレン基、アリーレン基又はそれらの複合基を表わし、これは酸素、エステル基、アミド基、スルホニル基、硫黄の如き異種原子で中断された二価の置換、無置換の連結基であっても良い。

【0033】Xは親水性基であり、例えば一般式-(B-O) n -R¹のポリオキシアルキレン基(ここでBは-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-又は-CH₂CH(OH)CH₂-を表わし、nはポリオキシアルキレン基の平均重合度を表わし、1~50の数である。又R¹は置換、無置換のアルキル基、アリール基を表わす)で表わされるノニオン基、親水性ペタイン基、例えば -N(R⁵)(R⁶)-AlK-COO- 及び -N(R⁵)(R⁶)-AlK-SO₃- (式中AlKは炭素数1~5の低級アルキレン基、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレンを表わし、R⁵、R⁶はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~12の置換、無置換のアルキル基、アルケニル基、アラールキル基、アリール基、例えばメチル基、エチル基、ベンジル基等を表わす) および親水性カチオン基、例えば -N(R⁵)(R⁶)(R⁷)·Y- (式中、R⁵、R⁶、R⁷は前記R⁵と同義であり、Y-は無機もしくは有機の陰イオンを表わし、ヒドロキシ基、ハロゲン基、硫酸基、炭酸基、過塩素酸基、有機カルボン酸基、有機スルホン酸基、有機硫酸基等を表わす)であり、および好ましくは親水性アニオン基、例えば-SO₃M、-OSO₃M、-COOM、-O-PO(OM)₂、-PO(OM)₂、-O-PO(OM)(O-A-Rf)、-PO(OM)(O-A-Rf)等が挙げられる。ここでMは無機又は有機の陽イオンを表わし、好ましくは水素原子、アルカリ金属(Li⁺、Na⁺、K⁺など)、アルカリ土類金属(Mg²⁺、Ca²⁺など)、炭素数0~18のアンモニウム、低級アルキルアミン等である。A及びRfは前記と同義である。本発明の代表的なフッ素含有界面活性剤の具体例を以下に示す。

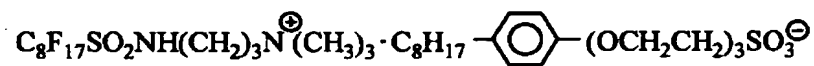
【0034】

【化6】

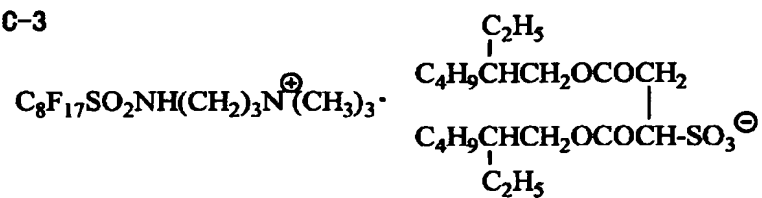
1C-1



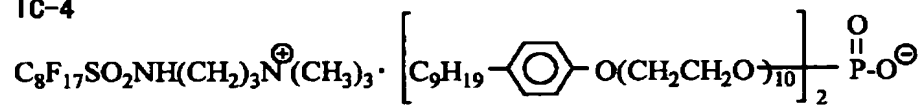
1C-2



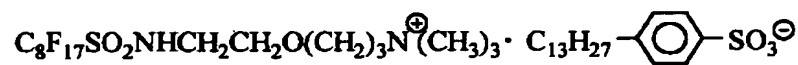
1C-3



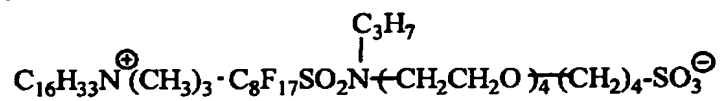
1C-4



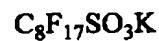
1C-5



1C-6



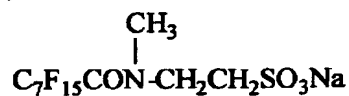
1-3

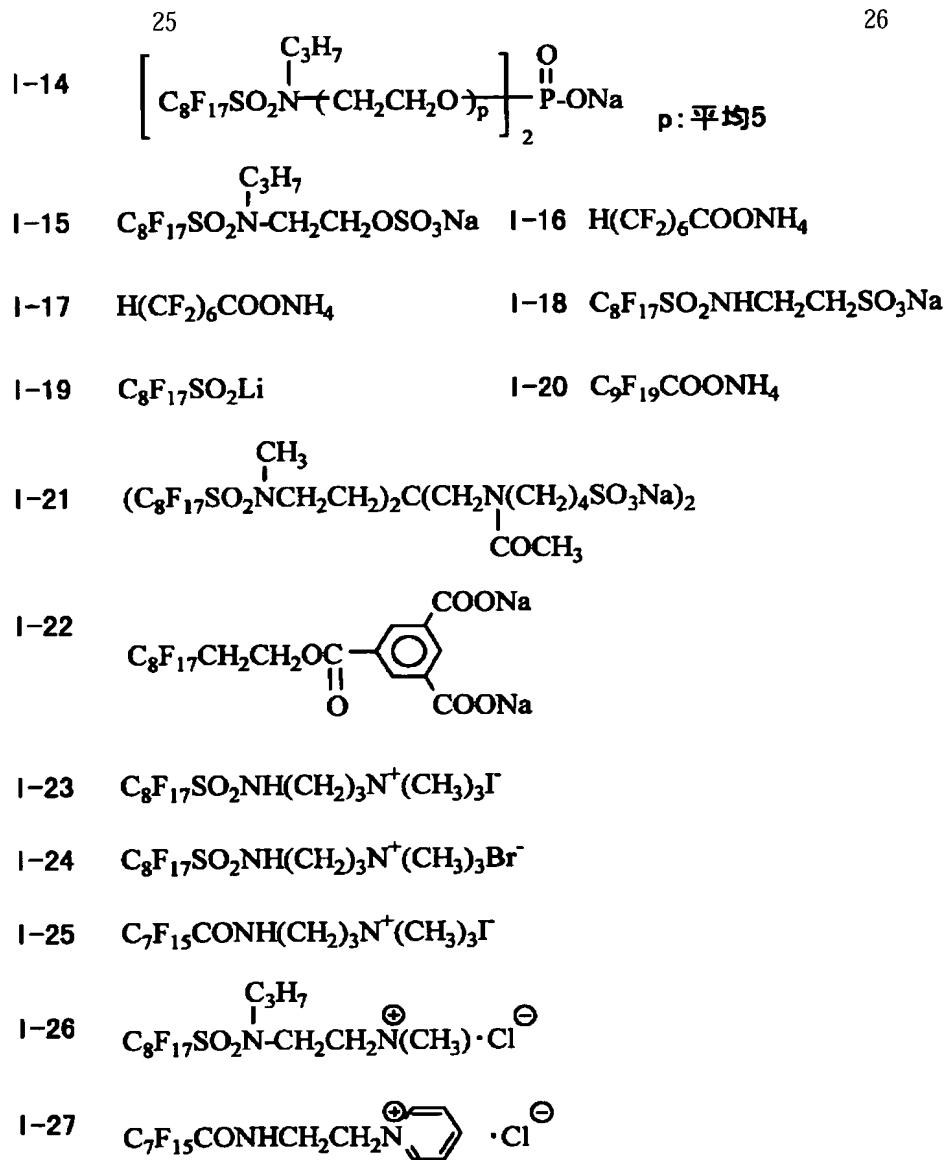


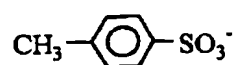
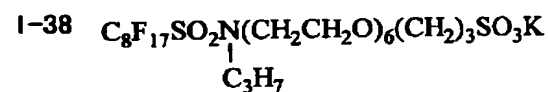
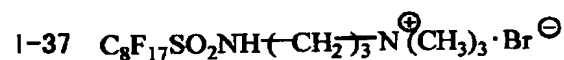
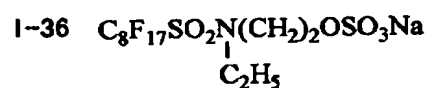
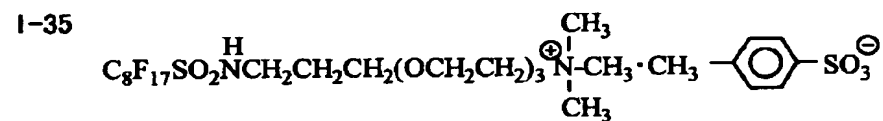
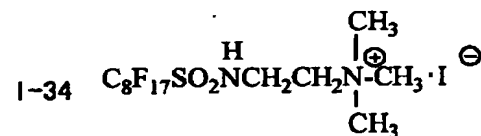
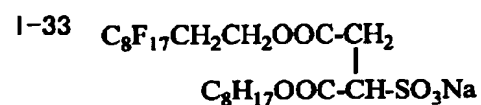
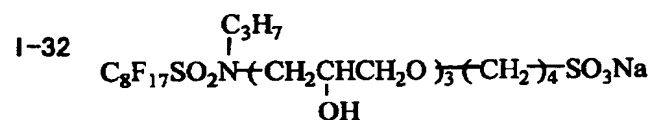
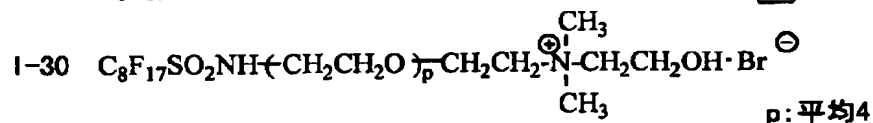
1-5



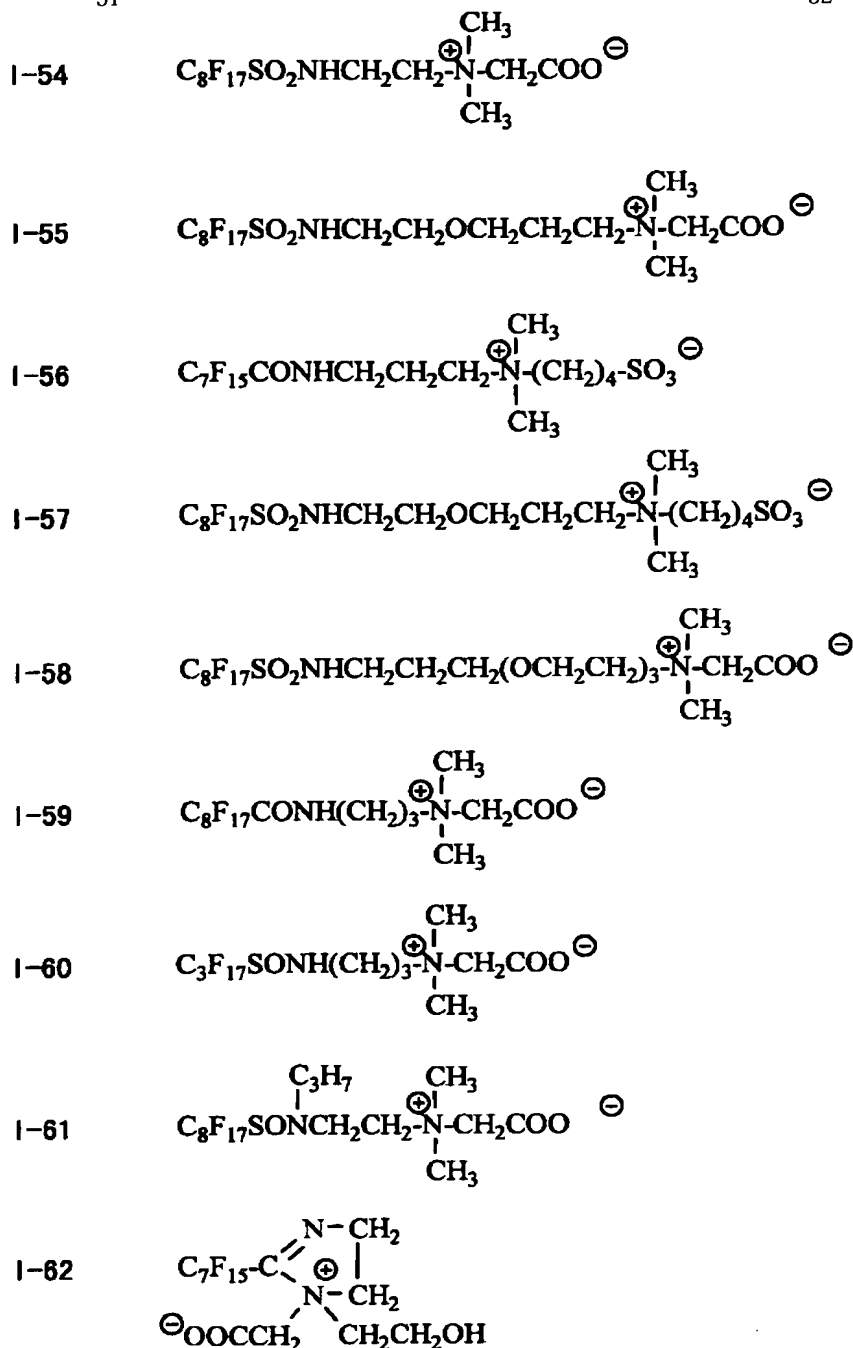
1-7


$$\begin{array}{c} \text{H}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}_2\text{OOC}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}_2\text{OOC}-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$$
$$\begin{array}{l} \text{H}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{OC}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{OC}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K} \end{array} \quad p: \text{平均} 3$$
$$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na} \quad p: \text{平均}4$$
$$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na} \quad p: \text{平均}$$
$$\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na} \quad p: \text{平均}6$$
$$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{P}(\text{ONa})_2$$





- 29
I-41 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{CH}_3$
- I-42 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{C}_6\text{H}_{13}$
- I-43 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{C}_8\text{H}_{17}$
- I-44, 45 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{C}_6\text{F}_{11}$ $\left(\begin{array}{l} \text{I-44} \\ \bar{n}=22, \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \text{I-45} \\ \bar{n}=35 \end{array} \right)$
- I-46 $\text{H} \cdot (\text{CF}_2)_8 - \text{CH}_2\text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$
- I-47 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}\text{H}$
- I-48 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N} \begin{array}{c} | \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{H}$
- I-49 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N} \begin{array}{c} | \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$
- I-50 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N} \begin{array}{c} | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} - \text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{40}\text{H}$
- I-51 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N} \begin{array}{c} | \\ \text{C}_{10}\text{H}_{21} \end{array} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$
- I-52 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$
- I-53 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{H}$



【0040】本発明においては、フッ素含有界面活性剤の塗設量は、 1m^2 当り 250mg 以下 0.01mg 以上である。好ましくは 100mg 以下 0.1mg 以上であり、より好ましくは 50mg 以下 0.5mg の範囲である。本発明では最外層塗布液中に、非フッ素含有界面活性剤を用いることも好ましく、カチオン系、アニオン系、ベタイン系、ノニオン系非フッ素含有界面活性剤をいずれも使用することができる。好ましくはカチオン系、アニオン系およびノニオン系であり前述の化合物例に記載の界面活性剤を利用できる。本発明の最外層塗布液の塗布方式は、前記 RD307105、第XV章に記載されている。

例えば、公知の塗布方式のエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファーロール、グラビア、キス、キャスト、スプレー、ディップ、バー、エクストリュージョン等を挙げることができる。

【0041】本発明の最外層塗布液は、その表面張力が $20\sim35$ ダイン/cm であることが好ましい。これは、高速塗布において特に必須となる。好ましい最外層塗布液の表面張力は $20\sim30$ ダイン/cm であり、特に好ましくは $20\sim28$ ダイン/cm である。 35 ダイン/cm 以上では高速塗布時に塗布スジを発生しやす

く、また20ダイン/cm以下では一見小さくて好ましく感じるが、表面に疎水性物質が油分として析出したり、アニオン・カチオンコンプレックス形成により表面張力を下げている結果であることが多い。その場合、多層塗布や既に塗布作成された中間感材に対して界面張力の大幅な低下となり、塗布スジやハジキを発生する。以上から本発明の最外層塗布液の表面張力は好ましい範囲がある。

【0042】本発明の最外層塗布液は、そのpHが2～7であることが好ましい。これは、本発明の熱現像に当たり、現像剤としてフタル酸や4-メチルフタル酸を使用するが、乳剤層とは出来るだけ離れて存在させることが好ましい。従って、これらの酸性物質は本発明の最外層塗布液中に添加されることが好ましい。その際に、最外層塗布液はpHが低下し一般に4以下となる。ラテックスの安定性を考慮すると中性領域が好ましいが、写真性能への悪化が見られ、中性pHは利用できない。したがって、本発明の最外層塗布液は、そのpHが2～7が好ましく、より好ましくはpH2～5であり、特に好ましくはpH2～4である。これにより、熱現像活性に優れた熱現像記録材料を得ることが出来る。

【0043】本発明の最外層塗布液は、水系の塗布液であるが、ここで言う「水系」とは塗布液の溶媒(分散媒)の60wt%以上が水であることをいう。塗布液の溶媒の水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、オキシエチルフェニルエーテルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。本発明の最外層塗布液の塗布量は、5～500cc/m²が好ましく、より好ましくは10～400cc/m²、さらに好ましくは15～300cc/m²、特に好ましくは20～100cc/m²である。また、塗布スピードは特に限定されないが、好ましく10～500m/分、より好ましくは30～250m/分、さらには40～200m/分である。遅すぎると生産性に劣り、速すぎても塗布面状が悪化しやすい。

【0044】次に本発明の熱現像画像記録材料において最外層以外の構成層について、以下に記述する。本発明においては、導電性帯電防止剤からなる帯電防止層が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、特に制限はなく、有機物でもよくまた無機化合物でもよい。有機物の場合は、アニオン、カチオン、ノニオンのいずれでもよく低分子化合物でも高分子化合物でもいずれでも良い。有機化合物の場合は、高分子ポリマーが好ましく、たとえばアニオン性高分子電解質としてはカルボン酸及びその塩、スルホン酸塩を含む高分子で、例えば特開昭48-22017号、特公昭46-24159号、特開昭51-30725号、特開昭51-129216

号、特開昭55-95942号に記載されているような高分子である。また、カチオン性高分子としては例えば特開昭49-121523号、特開昭48-91165号、特公昭49-24582号に記載されているようなものがある。また低分子化合物としてのイオン性界面活性剤もアニオン性とカチオン性とがあり、例えば特開昭49-85826号、特開昭49-33630号、米国特許第2,992,108、米国特許第3,206,312、特開昭48-87826号、特公昭49-11567号、特公昭49-11568号、特開昭55-70837号などに記載されているような化合物を挙げることができる。

【0045】また無機導電性材料による帯電防止層は非常に有用であり、その中でも帯電防止剤として好ましいものは、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅の中から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb, P, B, In, S, Si, Cなど)の微粒子であり、それらは結晶性でもゾル状のものでもよい。さらにまた、導電性カーボン粒子でもよい。本発明に使用される導電性の結晶性またはゾル状金属酸化物又はその複合酸化物の微粒子は、その体積抵抗率が10⁷Ω・cm以下、より好ましくは10⁵Ω・cm以下である。その形状は特に限定されず、球状、棒状、針状、鱗片状あるいは板状など種々挙げることができる。さらにまた中空状でもよくカーボンナノファイバーなる素材が該当する。その一次粒子サイズは0.00001～2μm、特に0.0001～1μmであることが望ましい。更に効率良く導電性を与えるために、一次微粒子を一部凝集(2～10000個の凝集体など)させて、0.01～0.5μmにした導電性の結晶性あるいはゾル状の酸化物又はその複合酸化物の微粒子やフィラーの集合体を用いることが好ましい。なお、これらの導電性粒子はその結晶子サイズと粒子のサイズとの関係は特に限定されず、結晶性の高い場合は結晶子サイズと粒子サイズとの比は1/1であり、結晶性が低くアモルファスの場合はその比は1/2000も有り得る。

【0046】特に本発明の導電性材料では導電性アンチモン含有又は被着酸化錫微粉末が有用であり、それらは市販品として容易に入手でき、球形や針状の素材がある。特にこの中で有用な針状導電性アンチモン含有酸化錫粉末について詳細に記す。これは、少なくとも一方に短軸平均粒子径が0.005～1μmであり長軸平均粒子径が0.05～10μmであってアスペクト比が3以上でかつ比抵抗が1kΩ・cm以下である針状導電性アンチモン含有酸化錫粉末する層を有することを特徴とし、以下に詳細に記す。ここで、針状とは、その物性値の範囲内において針状のもののほかに、繊維状、柱状、棒状、鱗片状、その他類似状のものも包含される。本発明の針状導電性アンチモン含有酸化錫微粉末状粉末は、

基体粒子としての針状酸化錫の表面に含水アンチモンを沈着した後、焼成することにより得ることが出来る。また、あらかじめ酸化錫を作成する段階で酸化アンチモンを含有させることでも作成できる。本発明の針状導電性アンチモン含有酸化錫微粉末は、その作成方法において特に限定されないが、これらの作成方法は例えば特開平9-12314号、同8-231222号、同8-217445号、同8-217444号、US-5575957号、EP-719730号、特開昭56-120519号、同62-158199号などの詳細に記載されている。

【0047】本発明の好ましく用いられる針状導電性アンチモン含有又は被着酸化錫微粉末は、少なくとも一方に短軸平均粒子径が0.005~1 μ mであり長軸平均粒子径が0.05~10 μ mであってアスペクト比が3以上でかつ比抵抗が1k Ω ・cm以下であるが、好ましくは短軸平均粒子径が0.005~0.5 μ mであり更に好ましくは0.005~0.2 μ mであり、長軸平均粒子径が0.05~10 μ m、より好ましくは0.1~5 μ mであり特に好ましくは0.1~3である。短軸平均粒子径と長軸平均粒子径のアスペクト比が3以上であるが、好ましくは5以上特に好ましくは7以上である。又、針状導電性アンチモン含有酸化錫微粉末状の比抵抗は、1k Ω ・cm以下であり好ましくは500 Ω ・cm以下特に好ましくは100 Ω ・cm以下である。更に効率良く導電性を与えるために、一次微粒子を一部凝集させて0.05~1.0 μ mにした針状導電性アンチモン含有又は被着酸化錫微粉末状の凝集体を用いることが好ましい。また、これらを用いて帯電防止層を作製する場合に到達する導電性としては、好ましくはその電気抵抗が10¹² Ω 以下であり、より好ましくは10¹⁰ Ω 以下、特に好ましいのは電気抵抗が10^{9.5} Ω 以下である。その場合一般的に帯電防止層への含有量としては、5~1000mg/m²が好ましく、特に好ましくは10~500mg/m²である。また、バインダーの量は5~1000mg/m²が好ましく、特に5~500mg/m²が好ましい。針状導電性アンチモン含有又は被着酸化錫微粉末とバインダーの量の比は1/300~100/1が好ましく、より好ましくは1/100~100/5である。

【0048】次に本発明の導電性材料に好ましく用いられるバインダーについて記す。本発明に用いられるバインダーは従来、各種の結合剤として使用されている公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体(蛋白質、セルロース誘導体、糖誘導体など)およびこれらの混合物を使用することができる。好ましい上記樹脂のT_gは-40℃~300℃、重量平均分子量は0.2万~100万、好ましくは0.5万~30万である。上記熱可塑性樹脂としては、ビニル系共重合体、

ニトロセルロース、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネート、セルロースドデカノエート樹脂などのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、アミノ樹脂、スチレンブタジエン樹脂、ブタジエンアクリロニトリル樹脂等のゴム系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂を挙げることができる。

【0049】以上列举のバインダーは単独または数種混合で使用され、クロロシアヌル酸系、ビニルスルホン系、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の公知の架橋剤、および/あるいは放射線硬化型ビニル系モノマーを添加して硬化処理することができる。イソシアネート系架橋剤としてはイソシアネート基を2個以上有するポリイソシアネート化合物で、たとえばトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタンジイソシアネートなどのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物(例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物)、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネート、などがあげられる。また、エポキシ系としては、ネオペンチルアルコールトリグリシジル、ペンタエリスリトールテトラグリシジル、ジペンタエリスリトールヘキサグリシジル、グリセリントリグリシジルなどを挙げることができる。

【0050】また、本発明の導電性材料を有する層に親水性バインダーも使用できる。使用する親水性バインダーとしては、リサーチ・ディスクロージャー No.17643、26頁、および同 No.18716、651頁に記載されており、水溶性ポリマー、セルロースエステル、ラテックスポリマー、水溶性ポリエステルなどが例示されている。水溶性ポリマーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導体、カゼイン、寒天、アルギン酸ソーダ、でんぷん、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体、無水マレイン酸共重合体などであり、セルロースエステルとしてはカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどである。ラテックスポリマーとしては塩化ビニル含有共重合体、塩化ビニリデン含有共重合体、アクリル酸エステル含有共重合体、酢酸ビニル含有共重合体、ブタジエン含有共重合体などである。この中で最も好ましいのはゼラチンであり、アルカリ処理や酸処理ゼラチンが挙げられ、その中に残存する塩類に

については特に限定されないが、好ましくはカルシウムが3000ppm以下より好ましくは2000ppm以下であり、特に1000ppmが好ましく500ppm以下が更に好ましい。

【0051】前述の球状や針状導電性金属微粉末（例えば、アンチモン含有または被着酸化錫微粉末）を上記バインダー中に分散する方法は、例えば特願平4-189652の他、種々の公知の手段が可能であるが、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく、ニーダーとピン型ミル、もしくはニーダーとアニュラー型ミルの併用も好ましい。ニーダーとしては、開放型（オープン）、密閉型、連続型などがあり、その他3本ロールミル、ラボプラストミル等の混練機も用いられる。また、分散に際して特開平5-088283記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。導電層の厚みは0.01~5 μ m、好ましくは0.05~2 μ m、より好ましくは0.05 μ m~0.5 μ mである。導電性アンチモン含有又は被着酸化錫微粉末とバインダーの重量比は好ましくは0.5:99.5~99:1からなり、より好ましくは5:95~90:10である。本発明の導電層は、画像材料の少なくとも片面に設けられ、塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。導電層を塗布する方法としてはエアードクターコート、ブレードコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート、ディップコート、バーコート、エクストリュージョンコート等が利用出来、その他の方法も可能であり、これらの具体的説明は朝倉書店発行の「コーティング工学」253頁~277頁（昭和46.3.20.発行）に詳細に記載されている。

【0052】次に本発明においては下塗り用材料としてとくに限定されず、ゼラチン、SBR、アクリレート系ポリマーなどである。その中でも好ましく用いられる塩化ビニリデン下塗り層について記述する。本発明の熱現像画像記録材料は、熱現像処理によって画像を形成するものであり、その現像温度は80℃以上140℃以下である。この場合の熱現像処理における加熱には、画像形成のための加熱のみならず、処理ムラの抑制などを目的とした予備加熱なども包含される。従って、現像は一定温度で行うものであってもよく、一定温度での加熱のちにこれより高い温度で加熱を行うような多段階加熱であってよい。下塗りの機能としてはその上に塗布される各種の機能層や中間層を接着することであり、その塗布膜厚保は特に限定されない。しかし、グラフィックアート感材のように、カラー画像を取り扱う場合にはその寸度安定性が重要になってくる。このような熱現像画像記録材料において、塩化ビニリデン共重合体を含有する0.3 μ m以上の厚さ（片面当たりの合計厚）の下塗り層で両面を被覆した支持体を用いることによって、熱現

像後の経時による寸法変化を防止することができる。そして、熱現像時に発生しやすいシワの発生をなくすることが可能であり、かつ熱現像に伴う寸法変化を抑えることが可能であるため、上記の熱現像後の経時による寸法変化は極めて小さいものとなることも塩化ビニリデン下塗り系の大きな優位な技術である。特に、本発明では、二軸延伸したポリエステル支持体が好ましく用いられるが、このような支持体では、好ましくは下塗り層を設けた後に熱処理を施すことによって、支持体自体の加熱による寸法変化やベコの発生が抑えられる。したがって、熱処理した後のポリエステル支持体を用いると、熱現像画像記録材料の熱現像時のシワの発生がなくなり、熱現像前後の寸法変化が小さくなる。そのためには、本発明で好ましく用いられるポリエステル支持体を、熱処理、好ましくは塩化ビニリデンを含有する下塗り層を設けた後に130℃以上185℃以下の温度で熱処理を行う。

【0053】これに対し、本発明と異なり、支持体の両面を被覆する下塗り層に塩化ビニリデン共重合体以外の重合体（例えばスチレン-ブタジエン系共重合体）のみを用いると、熱現像後の経時による寸法変化を抑えることができない。また、この塩化ビニリデン共重合体下塗り層の厚さ（片面当たりの合計厚）が0.3 μ m未満となっても熱現像後の経時による寸法変化は抑えられなくなる。本発明の塩化ビニリデン共重合体は、70~99.9重量%、より好ましくは85~99重量%の塩化ビニリデン単量体と0.1~5重量%、より好ましくは0.2~3重量%のカルボキシル基含有ビニル単量体を含有する共重合体である。本発明の塩化ビニリデン共重合体組成について詳細に記載する。塩化ビニリデン共重合体に用いられるカルボキシル基含有ビニル単量体とは分子内に1つ以上のカルボキシル基を有するビニル単量体で、具体例としてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸などを挙げることができる。本発明の塩化ビニリデン共重合体には塩化ビニリデン単量体、カルボキシル基含有単量体以外にこれらと共重合可能な単量体の繰返し単位を含有させてもよい。これら共重合可能な単量体の具体例として、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ビニルアセテート、アクリルアミド、スチレン等を挙げることができる。これらの共重合可能な単量体は単独で用いても2種以上併用してもよい。

【0054】本発明の塩化ビニリデン共重合体の分子量は、重量平均分子量で45000以下、さらには10000以上45000以下が好ましい。分子量が大きくなると塩化ビニリデン共重合体層とポリエステル等の支持体層との接着性が悪化してしまう。本発明の塩化ビニリデン共重合体は有機溶媒に溶かした形態でも、ラテックスの水分散物の形態でもどちらでも良いが、ラテックスの水分散物の形

態の方が好ましい。この場合、均一構造のポリマー粒子のラテックスであってもコア部とシェル部で組成の異なったいわゆるコア-シェル構造のポリマー粒子のラテックスでもよい。ラテックス中のポリマー粒子の粒径等については、後述の画像形成層や保護層のバインダーに用いられるものと同様である。塩化ビニリデン共重合体の単量体単位の配列については限定されず、周期、ランダム、ブロック等のいずれであってもよい。本発明の塩化ビニリデン共重合体の具体例として以下のものを挙げる
 ことができる。ただし（ ）内の数字は重量比を表す。また平均分子量は重量平均分子量を表す。

【0055】V-1 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：アクリル酸（90：9：1）のラテックス（平均分子量42000）

V-2 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：メタクリル酸（87：4：4：4：1）のラテックス（平均分子量40000）

V-3 塩化ビニリデン：メチルメタクリレート：グリシジルメタクリレート：メタクリル酸（90：6：2：2）のラテックス（平均分子量38000）

V-4 塩化ビニリデン：エチルメタクリレート：2-ヒドロキシエチルメタクリレート：アクリル酸（90：8：1.5：0.5）のラテックス（平均分子量44000）

V-5 コアシェルタイプのラテックス（コア部90重量％、シェル部10重量％）

コア部 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：アクリル酸（93：3：3：0.9：0.1）

シェル部 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：アクリル酸（88：3：3：3：3）（平均分子量38000）

V-6 コアシェルタイプのラテックス（コア部70重量％、シェル部30重量％）

コア部 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：メタクリル酸（92.5：3：3：1：0.5）

シェル部 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：メタクリル酸（90：3：3：1：3）（平均分子量20000）

【0056】塩化ビニリデン共重合体は単独で用いても2種以上併用してもよい。下塗り層としての塩化ビニリデン共重合体層は、下塗り層のどの層でもよく特に限定されない。しかし中でも、支持体に直接設けられる下塗り層第1層として設けることが好ましく、通常は片面ごとに1層ずつ設けられるが、場合によっては2層以上設けてもよい。2層以上の多層構成とするときは、塩化ビニリデン共重合体量が合計で本発明の範囲となるようにすればよい。塩化ビニリデン共重合体層の厚さは、塗布面状を良好のものとするために、好ましくは0.3 μm 以上4 μm 以下、より好ましくは0.6 μm 以上3 μm 以

下、更に好ましくは1.0 μm 以上2 μm 以下の範囲である。

【0057】本発明の熱現像画像記録材料は、好ましくは、塩化ビニリデン共重合体を含有する下塗り層で両面が被覆されたポリエステル支持体上に有機銀塩、還元剤および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層を有し、画像形成層上には少なくとも1層の保護層が設けられている。また、本発明の熱現像画像記録材料は、支持体に対して、画像形成層を反対側に少なくとも1層のバック層を有することが好ましく、画像形成層そしてバック層を有するときはバック層のバインダーとして、合成ポリマーや天然ポリマーが用いられ、それらは疎水性でもよく親水性でもよい。また、このような層には塩化ビニリデン共重合体のほか、架橋剤やマッド剤などを含有させてもよい。

【0058】本発明の熱現像画像記録材料には、種々の支持体を用いることができる。典型的な支持体は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、などのポリエステル、硝酸セルロース、セルロースエステル、ポリビニルアセタール、ポリカーボネートなどを含む。このうち二軸延伸したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（PET）は強度、寸法安定性、耐薬品性などの点から好ましい。支持体の厚みは下塗り層を除いたベース厚みで60～200 μm であることが好ましい。本発明の熱現像画像記録材料に用いる支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。このような熱緩和処理は温度範囲内の一定温度で実施してもよく、昇温しながら実施してもよい。

【0059】支持体の熱処理はロール状で実施してもよく、ウェーブ状で搬送しながら実施してもよい。ウェーブ状で搬送しながら実施する場合、熱処理時の支持体の搬送張力は比較的低い方が好ましく、具体的には7 kg/cm^2 以下、特に4.2 kg/cm^2 以下にすることが好ましい。このときの搬送張力の下限には特に制限はないが0.5 kg/cm^2 程度である。このような熱処理は、支持体に対する画像形成層やバック層の接着性を向上させるための処理、塩化ビニリデン共重合体を含有する下塗り層の設け層等を施した後に行うことが好ましい。熱処理後における支持体の120℃30秒加熱による熱収縮率は縦方向（MD）が-0.03%～+0.01%、横方向（TD）が0～0.04%であることが好ましい。支持体は必要に応じて塩化ビニリデン共重合体層のほか、SBR、ポリエステル、ゼラチン等をバインダーとする下塗り層を塗布してもよい。これらの下塗り層は多層構成としてもよく、また支持体に対して片面または両面に設けてもよく、これら下塗り層の少なくとも一層を導電層とすることができる。下塗り層の一般的厚み（1層当た

り)は0.01~5 μm 、より好ましくは0.05~1 μm である。下塗り層が前述の導電性層を兼ねることも問題ない。

【0060】次に、画像形成層や中間層、バック層、バック保護層等のバインダーについて説明する。本発明のバインダーはポリマーバインダーが好ましく用いられ、それらは水不溶性疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。分散粒子の平均粒径は1~5000nm、より好ましくは5~1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限はなく、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。本発明のポリマーバインダーとしては通常の均一構造のポリマーのラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のポリマーのラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

【0061】本発明のバインダーに用いるポリマーラテックスのポリマーのガラス転移温度(T_g)はバック層と画像形成層とでは好ましい温度範囲が異なる。バック層は種々の機器と接触するために膜強度、接着故障防止の観点から25℃~100℃のガラス転移温度が特に好ましく、画像形成層は熱現像時に写真有用素材の拡散を促し、高Dmax、低カブリなど良好な写真性を得るために-30℃~40℃のガラス転移温度が好ましく、特に好ましくはガラス転移温度が0℃~40℃である。本発明のポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は-30℃~90℃、より好ましくは0℃~70℃程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は一時可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物(通常有機溶剤)で、例えば前述の「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に記載されている。

【0062】本発明の画像層としてのポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでも良い。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでも良いし、二種以上のモノマーが重合したコポリマーでも良い。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでも良い。ポリマーの分子量は重量平均分子量で5000~1000000、好ましくは10000~100000程度が好ましい。分子量

が小さすぎるものはバインダーとしての力学強度が不十分であり、大きすぎるものは造膜性が悪く好ましくない。

【0063】本発明に利用できるバインダーとしては、アクリル系、スチレン系、アクリル/スチレン系、塩化ビニル系、塩化ビニリデン系のポリマーラテックスが好ましく用いられる。具体的にはアクリル樹脂系のVONCOR T R3370、4280、Nipol Lx857、メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマー、塩化ビニル樹脂のNipol G576、塩化ビニリデン樹脂のアロンD5071が好ましく用いられる。バック層用のバインダーとしては、アクリル系、オレフィン系、塩化ビニリデン系のポリマーラテックスが用いられ、具体的にはアクリル樹脂系のジュリマーET-410、セビアンA-4635、ポリゾールF410など、オレフィン樹脂系のケミパールS120、塩化ビニリデン系のL502、アロンD7020などが好ましい。本発明のバインダーには必要に応じて全バインダーの20wt%以下の範囲でポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これら親水性ポリマーの添加量は画像形成層の全バインダーの10wt%以下が好ましい。

【0064】本発明の画像形成層用の全バインダー量は0.2~30 g/m^2 、より好ましくは1.0~15 g/m^2 の範囲が好ましい。本発明のバック層用の全バインダー量は0.01~15 g/m^2 、より好ましくは0.05~5 g/m^2 の範囲が好ましい。それぞれの層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。これらの各層は、2層以上設けられる場合がある。画像形成層が2層以上である場合は、すべての層のバインダーとしてポリマーラテックスを主に用いることが好ましい。また、保護層は画像形成層上に設けられる層であり2層以上存在する場合の最外層でない層を指し、少なくとも1層が好ましい。また、バック層は支持体のバック面の下塗り層の上部に設けられる層であり2層以上存在する場合もあるが、少なくとも1層、特に最外層のバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。

【0065】本発明におけるベック平滑度は、日本工業規格(JIS)P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。本発明の熱現像画像記録材料の画像形成層を有する面およびその反対面の最外層表面の少なくとも一方、好ましくは両方のベック平滑度は、2000秒以下であり、より好ましくは10秒~2000秒である。熱現像画像記録材料の画像形成層を有する面の最外層表面およびその反対面の最外層表面のベック平滑度は、前記両面の層に含有させるマッ

ト剤と称される微粒子の平均粒径および添加量を種々変化させることによってコントロールすることができる。マツト剤は画像形成層を有する面においては支持体から最も離れた最外層となる保護層に含有させることが好ましく、その反対側においては、最外層または最外層でないバック層に含有させることが好ましい。

【0066】本発明において好ましいマツト剤の平均粒径は、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは 1 から $10 \mu\text{m}$ である。本発明において好ましいマツト剤の添加量は、 $5 \sim 400 \text{mg}/\text{m}^2$ 、特に $5 \sim 100 \text{mg}/\text{m}^2$ の範囲である。本発明に用いられるマツト剤は、写真的諸特性に悪影響を及ぼさない固体粒子であれば、どのようなものでもよい。無機系のマツト剤としては、二酸化ケイ素、チタンおよびアルミニウムの酸化物、亜鉛およびカルシウムの炭酸塩、バリウムおよびカルシウムの硫酸塩、カルシウムおよびアルミニウムのケイ酸塩など、有機系のマツト剤としては、セルロースエステル類、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンまたはポリジビニルベンゼンおよびこれらのコポリマーなどの有機重合体のマツト剤が挙げられる。本発明では、特開平3-109542号公報2頁左下欄8行目～3頁右上欄4行目に記載された多孔性のマツト剤、特開平4-127142号公報3頁右上欄7行目～5頁右下欄4行目に記載されたアルカリで表面修飾したマツト剤、特開平6-118542号公報の段落番号「0005」から「0026」に記載された有機重合体のマツト剤を用いることがより好ましい。また、これらのマツト剤を2種以上併用してもよい。例えば、無機系のマツト剤と有機系のマツト剤の併用、多孔性のマツト剤と非多孔性のマツト剤の併用、不定形のマツト剤と球形のマツト剤の併用、平均粒径の異なるマツト剤の併用（例えば特開平6-118542号に記載されている平均粒径が $1.5 \mu\text{m}$ 以上のマツト剤と平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下のマツト剤の併用）などがある。

【0067】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、塩化銀、塩臭化銀、ヨウ塩臭化銀のいずれでもよい。また、粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化したものでもよい。本発明における感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができる。本発明で用いることのできる具体的な方法としては、調製された有機銀塩中にハロゲン含有化合物を添加することにより有機銀塩の銀の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する方法、ゼラチンあるいは他のポリマー溶液の中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀粒子を調製し有機銀塩と混合する方法を用いることができる。本発明において好ましくは後者の方法を用いることができる。感光性ハロゲン化銀

の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には $0.20 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.15 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 以上 $0.12 \mu\text{m}$ 以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0068】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは $100:1 \sim 2:1$ 、より好ましくは $50:1 \sim 3:1$ がよい。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165(1985)に記載の方法により求めることができる。

【0069】本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第VII族あるいは第VIII族（第7族～第10族）の金属または金属錯体を含有することが好ましい。周期律表の第VII族あるいは第VIII族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を二種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し1nモルから10nモルの範囲が好ましく、10nモルから100μモルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。本発明のハロゲン化銀乳剤は化学増感されることが好ましい。化学増感の方法としては、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法などの知られている方法を用いることができ、単独または組み合わせて用いられる。組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法とテルル増感法と金増感法などが好ましい。本発明に用いられる硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、 40°C 以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することが

でき、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時のpH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件下で変化するが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7} \sim 10^{-2}$ モルであり、より好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-3}$ モルである。

【0070】本発明のハロゲン化銀調製法としては、有機銀塩の一部の銀を有機または無機のハロゲン化物でハロゲン化するいわゆるハライドーション法も好ましく用いられる。ここで用いる有機ハロゲン化物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなる物でもよいが、N-ハロゲノイミド(N-プロモスクシンイミドなど)、ハロゲン化4級窒素化合物(臭化テトラブチルアンモニウムなど)、ハロゲン化4級窒素塩とハロゲン分子の会合体(過臭化臭化ピリジニウム)などが挙げられる。無機ハロゲン化合物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなる物でもよいが、ハロゲン化アルカリ金属またはアンモニウム(塩化ナトリウム、臭化リチウム、沃化カリウム、臭化アンモニウムなど)、ハロゲン化アルカリ土類金属(臭化カルシウム、塩化マグネシウムなど)、ハロゲン化遷移金属(塩化第2鉄、臭化第2銅など)、ハロゲン配位子を有する金属錯体(臭化イリジウム酸ナトリウム、塩化ロジウム酸アンモニウムなど)、ハロゲン分子(臭素、塩素、沃素)などがある。また、所望の有機無機ハロゲン化物を併用しても良い。

【0071】本発明でハライドーションする際のハロゲン化合物の添加量としては有機銀塩1モル当たりハロゲン原子として1mモル～500mモルが好ましく、10mモル～250mモルがさらに好ましい。本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10～30、好ましくは15～28)の長鎖脂肪酸カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0～10.0の範囲の錯安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5～70重量%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシ基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石

酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを含む。

【0072】本発明に用いることのできる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。本発明においては短軸 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.20 \mu\text{m}$ 以下、長軸 $0.10 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、短軸 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.15 \mu\text{m}$ 以下、長軸 $0.10 \mu\text{m}$ 以上 $4.0 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。

【0073】本発明に用いることのできる有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。本発明に用いることのできる有機銀塩は粒子サイズの小さい、凝集のない微粒子を得る目的で、分散剤を使用した固体微粒子分散物とする方法が用いられる。有機銀塩を固体微粒子分散化する方法は、分散剤の存在下で公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、高圧ホモジナイザー)を用い、機械的に分散することができる。有機銀塩を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号、W088/04794号などに記載のアニオン性界面活性剤、特願平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【0074】本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、熱現像画像記録材料 1m^2 当たりの量で示して、銀量として $0.1 \sim 5\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 3\text{g}/\text{m}^2$ である。本発明の熱現像画像記録材料には有機銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。フェニドン、ヒドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層を有する面の銀1モルに対して5～50

% (モル) 含まれることが好ましく、10~40% (モル) で含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でも良い。画像形成層以外の層に添加する場合は銀1モルに対して10~50% (モル) と多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号、同47-10282号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-91215号、同50-2524号、同50-32927号、同50-67132号、同50-67641号、同50-114217号、同51-3223号、同51-27923号、同52-14788号、同52-99813号、同53-1020号、同53-76020号、同54-156524号、同54-156525号、同61-183642号、特開平4-56848号、特公昭49-10727号、同54-20333号、米国特許3,080,254号、同3,446,648号、同3,782,941号、同4,123,282号、同4,510,236号、英国特許1380795号、ベルギー特許841910号などに開示されている。

【0075】本発明の熱現像画像記録材料は、硬調な画像を得るために、好ましくは画像形成層および/またはその隣接層中に超硬調化剤を含有する。また、本発明は超硬調画像形成のために、前記の超硬調化剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第5,545,505号に記載のアミン化合物、具体的にはAM-1~AM-5、同5,545,507号に記載のヒドロキサム酸類、具体的にはHA-1~HA-11、同5,545,507号に記載のアクリロニトリル類、具体的にはCN-1~CN-13、同5,558,983号に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1~CA-6、日本特許特願平8-132836号に記載のオニウム塩類、具体的にはA-1~A-42、B-1~B-27、C-1~C-14などを用いることができる。本発明における増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので有ればいかなるものでも良い。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。

【0076】赤色光への分光増感の例としては、He-Neレーザー、赤色半導体レーザーやLEDなどのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭54-18726号に記載のI-1からI-38の化合物、特開平6-75322号に記載のI-1からI-35の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物、特公昭55-39818号に記載の色素1から20、特開昭62-284343号に記載のI-1からI-37の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物などが有利に選択される。750~1400nmの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールお

よびキサンテン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラズロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許3,761,279号、同3,719,495号、同3,877,943号、英国特許1,466,201号、同1,469,117号、同1,422,057号、特公平3-10391号、同6-52387号、特開平5-341432号、同6-194781号、同6-301141号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

【0077】また、J-bandを形成する色素として米国特許5,510,236号、同3,871,887号の実施例5記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号が開示されており、本発明に好ましく用いることができる。本発明におけるハロゲン化銀乳剤または/および有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号および同第2,694,716号に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,437号および同第2,444,605号に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号に記載のウラゾール、米国特許第3,235,652号に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号に記載のオキシム、ニトロソ、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405号に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号および同第2,597,915号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4,108,665号および同第4,442,202号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557号および同第4,137,079号、第4,138,365号および同第4,459,350号に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985号に記載のリン化合物などがある。

【0078】本発明のカブリ防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。本発明の熱現像画像記録材料は高感度化やカブリ防止を目的とし

て安息香酸類を含有しても良い。本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。本発明における熱現像画像記録材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層のような画像形成層を有し、他方の側にバック層（バックイング層）を有する、いわゆる片面画像記録材料であることが好ましい。本発明においてバック層は、所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の吸収であり、かつ処理後の可視領域においての吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。また、バック層に用いるハレーション防止染料の例としては前述のアンチハレーション層と同じである。米国特許第4,460,681号および同第4,374,921号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。本発明の画像形成層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などに記載されているポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0079】本発明において、像様露光に用いられる露光装置は露光時間が 10^{-7} 秒未満の露光が可能な装置であればいずれでもよいが、一般的にはLaser Diode (LD)、Light Emitting Diode (LED)を光源に使用した露光装置が好ましく用いられる。特に、LDは高出力、高解像度の点でより好ましい。これらの光源は目的波長範囲の電磁波スペクトルの光を発生することができるものであればいずれでもよい。例えばLDであれば、色素レーザー、ガスレーザー、固体レーザー、半導体レーザーなどを用いることができる。本発明の露光は光源の光ビームをオーバーラップさせて露光し、オーバーラップとは副走査ピッチ幅がビーム径より小さいことをいう。オーバーラップとは例えば、ビーム径をビーム強度の半値幅(FWHM)で表わしたときFWHM/副走査ピッチ幅（オーバーラップ係数）で定量的に表現することができる。本発明ではこのオーバーラップ係数が0.2以上であることが好ましい。本発明に使用する露光装置の光源の走査方式は特に限定はなく、円筒外面走査方式、円筒内面走査方式、平面走査方式などを用いることができる。また、光源のチャンネルは単チャンネルでもマルチチャンネルでもよいが、円筒外面方式の場合にはマルチチャンネルが好ましく用いられる。

【0080】本発明の熱現像感光材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生ししやすい傾向にある。この干渉縞

発生防止技術としては、特開平5-113548号などに開示されているレーザー光を感光材料に対して斜めに入光させる技術や、国際特許WO95/31754号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。本発明の画像形成方法の加熱現像工程はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した感光材料を昇温して現像される。用いられる熱現像機の好ましい態様としては、熱現像感光材料をヒートローラーやヒートドラムなどの熱源に接触させるタイプとして特公平5-56499号、特許公報第684453号、特開平9-292695号、特開平9-297385号および国際特許WO95/30934号に記載の熱現像機、非接触型のタイプとして特開平7-13294号、国際特許WO97/28489号、同97/28488号および同97/28487号に記載の熱現像機がある。特に好ましい態様としては非接触型の熱現像機である。好ましい現像温度としては80~250℃であり、さらに好ましくは100~140℃である。現像時間としては1~180秒が好ましく、5~90秒がさらに好ましい。本発明の熱現像感光材料の熱現像時の寸法変化による処理ムラを防止する方法として、80℃以上115℃未満の温度で画像が出ないようにして3秒以上加熱した後、110℃以上140℃以下で熱現像して画像形成させる方法（いわゆる多段階加熱方法）が有効である。

【0081】本発明の熱現像感光材料の熱現像処理に用いられる熱現像機の一構成例を図1に示す。図1は熱現像機の側面図を示したものである。図1の熱現像機は熱現像感光材料10を平面状に矯正及び予備加熱しながら加熱部に搬入する搬入ローラー対11（下部ローラーがヒートローラー）と熱現像後の熱現像後の熱現像感光材料10を平面状に矯正しながら加熱部から搬出する搬出ローラー対12を有する。熱現像感光材料10は搬入ローラー対11から搬出ローラー対12へと搬送される間に熱現像される。この熱現像中の熱現像感光材料10を搬送する搬送手段は画像形成層を有する面が接触する側に複数のローラー13が設置され、その反対側のバック面が接触する側には不織布（たとえばポリフェニレンサルファイトやテフロンから成る）等が貼り合わされた平滑面14が設置される。熱現像感光材料10は画像形成層を有する面に接触する複数のローラー13の駆動により、バック面は平滑面14の上を滑って搬送される。加熱手段はローラー13の上部及び平滑面14の下部に熱現像感光材料10の両面から加熱されるように加熱ヒーター15が設置される。この場合の加熱手段としては板状ヒーター等が挙げられる。ローラー13と平滑面14とのクリアランスは平滑面の部材により異なるが、熱現像感光材料10が搬送できるクリアランスに適宜調整される。好ましくは0~1mmである。

【0082】ローラー13の表面の材質及び平滑面14の部材は、高温耐久性があり、熱現像感光材料10の搬送に支障がなければ何でも良いが、ローラー表面の材質

はシリコンゴム、平滑面の部材は芳香族ポリアミドまたはテフロン（PTFE）製の不織布が好ましい。加熱手段としては複数のヒーターを用い、それぞれ加熱温度を自由に設定することが好ましい。なお、熱現像処理部の上流の予備加熱部は、熱現像温度よりも低く（例えば10～20℃程度低く）、熱現像感光材料中の水分量を蒸発させるのに十分な温度および時間に設定することが望ましく、熱現像感光材料10の支持体のガラス転移温度（T_g）よりも高い温度で、現像ムラが出ないように設定することが好ましい。また、熱現像処理部の下流にはガイド板16が設置され、さらに、徐冷部が設置される。ガイド板は熱伝導率の低い素材が好ましく、冷却は徐々に行うのが好ましい。以上、図示例に従って説明したが、これに限らず、例えば特開平7-13294号に記載のものなど、本発明に用いられる熱現像機は種々の構成のものであってもよい。また、本発明において好ましく用いられる多段加熱方法の場合は、上述のような装置において、加熱温度の異なる熱源を2個以上設置し、連続的に異なる温度で加熱するようにすればよい。

【0083】

【実施例】以下に実施例を記載して本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

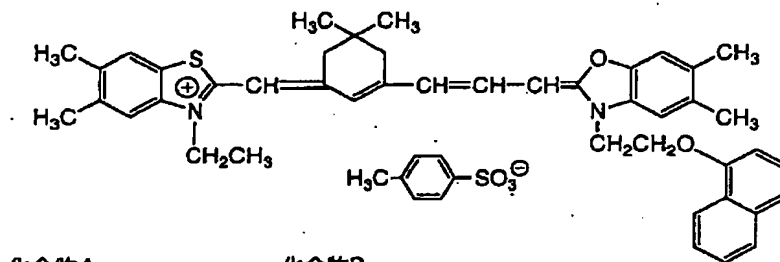
【0084】＜実施例1＞

1. ハロゲン化銀乳剤の調製

1-1) 乳剤A

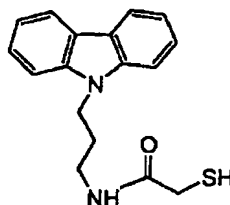
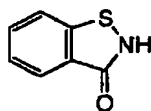
水700mlにアルカリ処理ゼラチン（カルシウム含有量と*

増感色素A



化合物A

化合物B



【0086】1-2) 有機酸銀分散物の調製
＜有機酸銀A＞ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Eden or C22-85R）87.6g、蒸留水423ml、5N-NaOH水溶液49.2ml、tert-ブチルアルコール120mlを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4gの水溶液206.2mlを用意し、10℃

*して2700ppm以下）11gおよび臭化カリウム30mg、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム10mgを溶解して温度40℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウムを1モル/リットル（NH₄）₂RhCl₅（H₂O）を5×10⁻⁶モル/リットル及びK₃IrCl₆を2×10⁻⁵モル/リットルで含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で6分30秒間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.5gを含む水溶液476mlと臭化カリウムを1モル/リットル及びK₃IrCl₆を2×10⁻⁵モル/リットルで含むハロゲン塩水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で28分30秒間かけて添加した。その後pHを下げて凝集沈降させて脱塩処理をし、化合物Aを0.17g、平均分子量1万5千の低分子量ゼラチン（カルシウム含有量として20ppm以下）51.1g加え、pH5.9、pAg8.0に調製した。得られた粒子は平均粒子サイズ0.08μm、投影面積変動係数9%、(100)面比率90%の立方体粒子であった。こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりベンゼンチオスルホン酸ナトリウム76μモルを添加し、3分後にトリエチルチオ尿素71μモルを添加して、100分熟成し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを5×10⁻⁴モル加えた後、40℃に降温させた。その後、40℃に温度を保ち、ハロゲン化銀1モルに対して12.8×10⁻⁴モルの下記増感色素A、6.4×10⁻³モルの化合物Bを攪拌しながら添加し、20分後に30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤Aの調製を終了した。

【0085】

【化12】

にて保温した。635mlの蒸留水と30mlのtert-ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ62分10秒と60分かけて添加した。この時、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸

ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が上がらないようにコントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム量をコントロールした。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調節した。ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。得られたベヘン酸銀の粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均投影面積径0.52 μm 、平均粒子厚み0.14 μm 、平均球相当径の変動係数15%の鱗片状の結晶であった。

【0087】つぎに、以下の方法でベヘン酸銀の分散物を作成した。乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217、平均重合度:約1700)7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクショントランシェ使用)の圧力を1750 kg/cm^2 に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクショントランシェの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。こうして得たベヘン酸銀分散物に含まれるベヘン酸銀粒子は体積加重平均直径0.52 μm 、変動係数15%の粒子であった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd.製MasterSizerXにて行った。また電子顕微鏡撮影により評価すると、長辺と短辺の比が1.5、粒子厚み0.14 μm 、平均アスペクト比(粒子の投影面積の円相当径と粒子厚みの比)が5.1であった。

【0088】1-3) 1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサノール:還元剤固体微粒子分散物の調製

1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサノール25gに対してクラレ(株)製MPポリ *

・バインダー;ラックスター3307B

(大日本インキ化学工業(株)製;SBRラテックスでガラス転移温度17℃)

・1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサノール

・ポリハロゲン化合物-A

・ポリハロゲン化合物-B

* マーのMP-203の20%水溶液を25g、日信化学(株)製サフィノール104Eを0.1g、メタノール2gと水48ml添加してよく攪拌して、スラリーとして3時間放置した。その後、1mmのジルコニアビーズを360g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて3時間分散し還元剤固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80重量%が0.3 μm 以上1.0 μm 以下であった。

【0089】1-4)ポリハロゲン化合物の固体微粒子分散物の調製

ポリハロゲン化合物-Aの30gに対してクラレ(株)製MPポリマーのMP-203を4g、化合物C0.25gと、水66gを添加し良く攪拌し、その後0.5mmのジルコニアシリケートビーズを200g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/16Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し、固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80重量%が0.3 μm 以上1.0 μm 以下であった。ポリハロゲン化合物-Bについてもポリハロゲン化合物-Aと同様に固体微粒子分散物を調製し、同様な粒子径となった。

【0090】1-5)造核剤の固体微粒子分散物の調製
表1に記載の造核剤10gに対して、ポリビニルアルコール(クラレ製PVA-217)2.5g、水87.5gを添加し良く攪拌してスラリーとして3時間放置した。その後、0.5mmのジルコニアビーズを240g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて10時間分散し、固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80重量%が0.1 μm 以上1.0 μm 以下で、平均粒径0.5 μm であった。

【0091】1-6)化合物Zの固体微粒子分散物の調製

化合物Zの30gに対して、クラレ(株)製MPポリマーのMP-203を3gと水87ml添加してよく攪拌して、スラリーとして3時間放置した。その後、上記還元剤固体微粒子分散物の調製と同様にして、化合物Zの固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80wt%が0.3 μm 以上1.0 μm 以下であった。

【0092】1-7)乳剤層塗布液の調製

上記で作成した有機酸銀微結晶分散物の銀1モルに対して、以下のバインダー、素材、およびハロゲン化銀乳剤Aを添加して、水を加えて、乳剤層塗布液とした。粘度は20-70 cP(25℃)であり、pHは7.4であった。

固形分として 397g

(大日本インキ化学工業(株)製;SBRラテックスでガラス転移温度17℃)

固形分として 149g

固形分として 34.8g

固形分として 9.0g

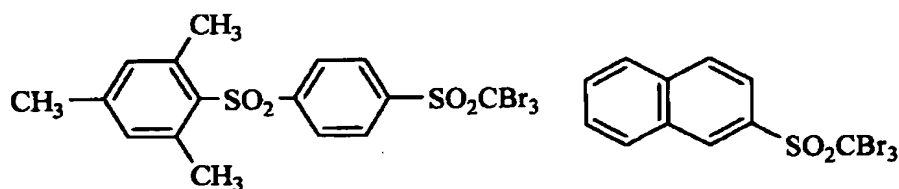
55	56
・エチルチオスルホン酸ナトリウム	0.30g
・ベンゾトリアゾール	1.04g
・ポリビニルアルコール (クラレ(株)製PVA-235)	10.8g
・6-iso-プロピルフタラジン	15.0g
・オルトリン酸二水素ナトリウム・2水和物	0.37g
・化合物Z	固形分として 9.7g
・造核剤	化合物A A 5.0g
・染料A	783nmの光学濃度が0.3になる塗布量 (目安として0.37g)
・ハロゲン化銀乳剤A	Ag量として0.06mol

【0093】

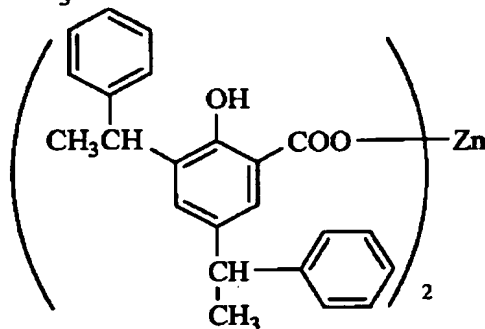
10 【化13】

ポリハロゲン化合物-A

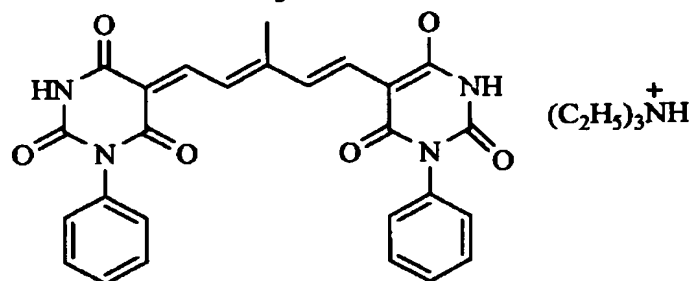
ポリハロゲン化合物-B



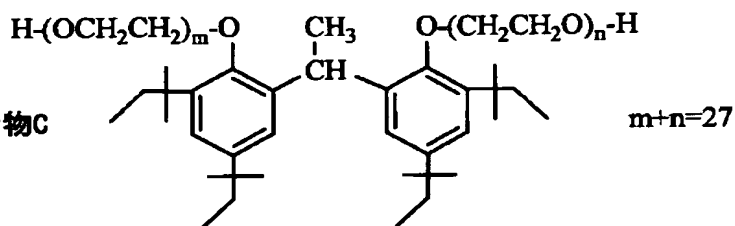
化合物Z



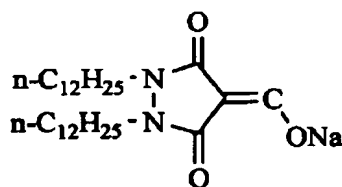
染料A



化合物C



化合物AA



【0094】 2. 乳剤面下層保護層塗布液の調製

メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルア

クリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸=58.9/8.6/25.4/5.1/2 (wt%) のポリマー

ラテックス溶液（共重合体でガラス転移温度57℃、固形分濃度として21.5%、造膜助剤として化合物Dをラテックスの固形分に対して15wt%含有）956gにH₂Oを加え、化合物E-1 0.81、化合物E-2 0.81g、化合物S 1.62g、マツト剤（ポリスチレン粒子、平均粒径7μm）1.98gおよびポリビニルアルコール（クラレ（株）製、PVA-235、5%水溶液）23.6gを加え、さらにH₂Oを加えて、塗布液1リットルを調製した。粘度は20-70cP（25℃）であり、pHは5.4であった。

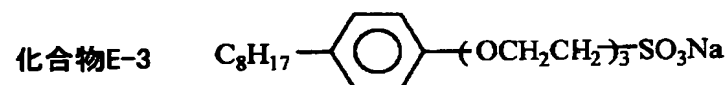
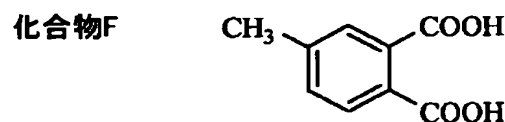
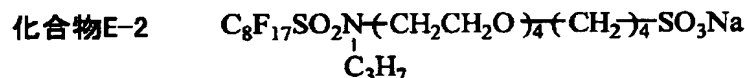
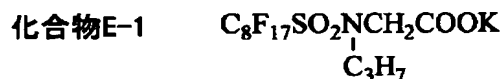
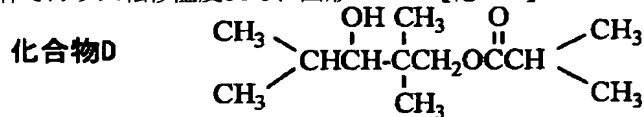
【0095】3. 乳剤面最外層塗布液（上層保護層の塗布液）の調製

メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸=58.9/8.6/25.4/5.1/2（wt%）のポリマーラテックス溶液（共重合体でガラス転移温度54℃、固形*

*分濃度として21.5%、造膜助剤として化合物Dをラテックスの固形分に対して15wt%含有）630gにH₂Oを加え、本分中に記載の本発明の滑り剤分散微粒子10wt%溶液を1.44g、化合物E-1、0.36g、化合物E-2 0.36g、化合物E-3 0.72g、化合物F 7.95g、化合物S 0.72g、マツト剤（ポリスチレン粒子、平均粒径7μm）1.18gおよびポリビニルアルコール（クラレ（株）製、PVA-235、5%水溶液）8.30gを加え、さらにポリジメチルシロキサン（分子量約5000、メタノール溶液）を表1の含有量になるように添加し、さらにH₂Oを加えて、塗布液1リットルを調製した。粘度は20-70cP（25℃）の間であり、pHは2.9であった。また表面張力は25~28ダイン/cmの間であった。

【0096】

【化14】



【0097】4. バック/下塗り層のついたPET支持体の作製

4-1) 支持体

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い、IV（固有粘度）=0.66（フェノール/テトラクロルエタン=6/4（重量比）中25℃で測定）のPETを得

た。これをペレット化した後、130℃で4時間乾燥した後、300℃で熔融後T型ダイから押し出した後急冷し、熱固定後の膜厚が120μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。これを周速の異なるロールを用い、3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。このときの温度はそれぞれ、110℃、130℃であっ

た。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後、テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 4.8kg/cm^2 *

*で巻きとった。このようにして、幅2.4m、長さ3500m、厚み $120\mu\text{m}$ のロールを得た。

【0098】

4-2) 下塗り層(a)

・ポリマーラテックス- (1) (コア部90重量%、シェル部10重量%のコアシェルタイプのラテックスで、コア部：塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリロニトリル/アクリル酸=93/3/3/0.9/0.1 (重量%)、シェル部：塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリロニトリル/アクリル酸=88/3/3/3/3 (重量%) から成る重量平均分子量38000のポリマーラテックス)

固形分量として 3.0g/m^2

・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン

23mg/m^2

・マット剤 (ポリスチレン、平均粒子径 $2.4\mu\text{m}$)

1.5mg/m^2

【0099】

4-3) 下塗り層(b)

・脱イオン処理ゼラチン

(Ca^{2+} 含量0.6ppm、ゼリー強度230g)

50mg/m^2

【0100】

4-4) 導電層

・ジュリマーET-410 (日本純薬 (株) 製)

96mg/m^2

・アルカリ処理ゼラチン (分子量約10000、 Ca^{2+} 含量30ppm)

42mg/m^2

・脱イオン処理ゼラチン (Ca^{2+} 含量0.6ppm)

8mg/m^2

・化合物-A

0.2mg/m^2

・ポリ (重合度=12) オキシエチレンノニルフェニルエーテル

10mg/m^2

・スミテックスレジンM-3

(水溶性メラミン化合物、住友化学工業 (株) 製)

18mg/m^2

・染料A

783nmの光学濃度が1.2になる塗布量

・ SnO_2 / Sb_2O_3 (9/1重量比、針状微粒子、長軸/短軸=20~30、

石原産業 (株) 製 F P 1 0)

160mg/m^2

・マット剤 (架橋ポリメチルメタクリレート、平均粒子径 $5\mu\text{m}$)

7mg/m^2

【0101】

4-5) バック保護層

・ポリマーラテックス- (2)

(メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸

=59/9/26/5/1 (重量%の共重合体)) 固形分量として 1000mg/m^2

・ポリスチレンスルホン酸塩 (分子量1000~5000)

2.6mg/m^2

・セチル硫酸ナトリウム

10mg/m^2

・セロゾール524 (カルナウバワックス、中京油脂 (株))

15mg/m^2

・スミテックスレジンM-3

(水溶性メラミン化合物、住友化学工業 (株) 製)

218mg/m^2

【0102】 4-6) バック/下塗り層のついたPET支持体の作製

支持体 (ベース) の両面に下塗り層(a)と下塗り層(b)を順次塗布し、それぞれ180℃、4分間乾燥した。ついで、下塗り層(a)と下塗り層(b)を塗布した上の一方の側の面に導電層と保護層を順次塗布し、それぞれ180℃、4分間乾燥して、バック/下塗り層のついたPET支持体を作製した。下塗り層 (a) の乾燥厚みは $2.0\mu\text{m}$ であった。

【0103】 5. 搬送熱処理

5-1) 熱処理

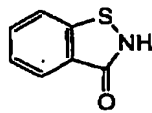
作製したバック/下塗り層のついたPET支持体を160℃設定した全長200m熱処理ゾーンに入れ、張力 3kg/cm^2 、搬送速度20m/分で搬送した。

【0104】 5-2) 後熱処理

上記熱処理に引き続き、40℃のゾーンに15秒間通して後熱処理を行い、巻き取った。この時の巻き取り張力は10 kg/cm^2 であった。

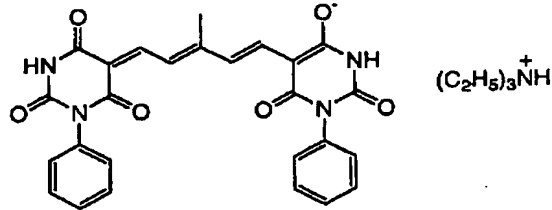
【0105】

化合物A



* * 【化15】

染料A



【0106】6. 熱現像感光材料の作製

前記下塗り層(a)と下塗り層(b)を塗布した側のPET支持体の下塗り層の上に前記の乳剤層塗布液を塗布銀量 $1.7\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布した。さらにその上に、前記乳剤面下層保護層塗布液をポリマーラテックスの固形分塗布量が $1.31\text{g}/\text{m}^2$ になるように乳剤塗布液と共に同時重層塗布した。その後でその上に前記乳剤面上層保護層塗布液をポリマーラテックスの固形分塗布量が $3.02\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布し、熱現像感光材料を作製した。得られた熱現像感光材料の画像形成側の膜面pHは4.9、ベック平滑度が660秒であり、反対側の膜面pHは5.9、ベック平滑度は560であった。

【0107】7. 熱現像

7-1) 露光処理

得られた熱現像感光材料を、ビーム径(ビーム強度の1/2のFWHM) $12.56\mu\text{m}$ 、レーザー出力50mW、出力波長783nmの半導体レーザーを搭載した単チャンネル円筒内面方式のレーザー露光装置を使用し、ミラーの回転数を

【0108】7-2) 熱現像処理

露光済みの熱現像感光材料を図1の熱現像機を用いて、熱現像処理部のローラー表面材質はシリコンゴム、平滑面はテフロン不織布にして予備加熱部90~100℃で5秒、熱現像処理部120℃で20秒間熱現像処理を行った。なお、幅方向の温度精度は $\pm 1^\circ\text{C}$ であった。

【0109】8. 評価

8-1) 塗布スジの評価

塗布された感材の表面を目視にて観察し、スジ状のムラを評価した。評価は以下に分類した。

- A: 塗布スジは認められない。
- B: 塗布スジが少し認められる。
- C: 塗布スジが相当認められる。
- C: 塗布スジが全面に認められる。

【0110】8-2) 塗布ハジキの評価

塗布された感材の表面を目視にて観察し、ハジキ状の欠陥ムラ(円形)を評価した。評価は以下に分類した。

A: 塗布ハジキは認められない。

B: 塗布ハジキが少し認められるがサイズは小さい。

C: 塗布ハジキが相当認められ、サイズも大きい。

C: 塗布ハジキが全面に認められ、サイズも極端に大きい。

【0111】8-3) ピンホールの評価

全面をスキャナー露光された感材を、図1に示す熱現像機を用いて現像温度120℃、現像時間20秒の現像条件で試料(サイズ60cm×75cm)を熱現像処理した。なお、図1のドラム式熱現像機は、ランプの配光を最適化し、幅方向の温度精度を $\pm 1^\circ\text{C}$ で行った。また、矯正ガイド板7付近において熱現像画像記録材料の温度が90℃以下にならないように雰囲気温度を調整した。熱現像後の試料を高照度シャカステンで透過させ、ピンホールを目視にて観察し以下のように評価した。

A: ピンホールは認められない。

B: ピンホールが少し認められる。

C: ピンホールが相当認められる。

C: ピンホールが多数認められサイズも大きい。

【0112】8-4) 熱現像ムラの評価

図1に示す熱現像機を用いて、現像温度120℃、現像時間30秒の現像条件で試料(サイズ60cm×75cm)を熱現像処理し、処理中での試料の皺(シワ)の発生の有無を目視で観察した。なお、図1のドラム式熱現像機は、ランプの配光を最適化し、幅方向の温度精度を $\pm 1^\circ\text{C}$ で行った。また、矯正ガイド板7付近において熱現像画像記録材料の温度が90℃以下にならないように雰囲気温度を調整した。評価は以下に分類した。

A: 熱現像ムラは認められない。

B: 熱現像ムラが少し認められる。

C: 熱現像ムラが相当認められる。

【0113】8-5) 傷つき

図1に示す熱現像機を用いて、現像温度120℃、現像時間30秒の現像条件で試料(サイズ60cm×75cm)を熱現像処理し、処理後の画像面側の傷の発生レベルを目視で観察した。なお、図1のドラム式熱現像機は、ランプの配光を最適化し、幅方向の温度精度を $\pm 1^\circ\text{C}$ で行った。また、矯正ガイド板7付近において熱現像画像記

録材料の温度が90℃以下にならないように雰囲気温度を調整した。評価は以下に分類した。

A：熱現像後の傷つきがほとんど認められず、プリント上に実害ない。

B：熱現像後の傷つきが少し認められ、プリント上に写る。

C：熱現像後の傷つきが相当認められ、プリント上で修復不可能な実害を発生する。

【0114】8-6) 接着跡

得られた生試料を、25℃、70%RH条件下で2時間調湿し、バック面と乳剤面を重ねあわせ、過重100g/cm²で3日放置経時させ、乳剤面の接着程度を目視で観察した。

A：接着跡は認められない。

B：接着跡が少し認められる。

C：接着跡が相当認められる。

【0115】8-7) ゴミ付き評価

得られた試料を全露光状態で、120℃、25秒で熱処理し黒化サンプルとした。このサンプルを25℃、10%RH条件下で2時間調湿し、バック面と乳剤面を重ねあわせ、過重1kg/cm²で10回こすった。この乳剤面に粉碎したポリスチレン片をばらまき、その付着程度を目視で観察した。A：ポリスチレン片の付着は認められない。

B：ポリスチレン片の付着が少し認められる。

C：ポリスチレン片の付着が相当認められる。

【0116】8-8) 導電性

得られた生試料を、25℃、10%RH条件下で2時間調湿し、側面に銀ペイントを塗布して、試料の電気抵抗 *

* (Ω) を測定した。

【0117】8-9) 熱現像処理に伴う寸法変化率の測定法

全面を曝光した処理前の試料(サイズ5cm×2.5cm)に200mmの間隔を置いて、直径8mmの穴を2個開け、1/1000mm精度のピンゲージを用いて、2個の穴の間隔を正確に測定した。このときの寸法をX(単位mm)とする。ついで、図1の熱現像機を用いて、120℃30秒の現像条件で熱現像処理した後、120分後の寸法をピンゲージにて測定した。このときの寸法をY(単位mm)とする。

寸法変化率(%) = [(Y-X)/200] × 100
の値で評価した。ベースの横方向についての評価値である。

【0118】8-10) 評価結果

得られた試料01~07についての特性評価をした。表1から明らかなように、本発明の試料03~07は、塗布スジや塗布ハジキ及びピンホールの全てを満足するものであった。さらに本発明の試料は、熱現像ムラ、傷つき、接着跡、ゴミ付きも全て優れたものであり、導電性としての抵抗は10の8乗台(Ω)であった。また動摩擦係数はすべて1.1以下であり優れた特性であった。さらに、熱現像処理に伴う寸法変化率も小さく良好であった。一方、本発明の領域を越えたシリコンを最外層塗布液に含有した比較試料01~03は、塗布スジ、塗布ハジキ及びピンホールの点で問題であった。

【0119】

【表1】

試料 No	保護層塗布液中 シリコン含有量 (ppm)	塗布 スジ	塗布 ハジキ	ピンホール
試料 01 (比較)	1000	C	C	D
試料 02 (比較)	100	C	C	C
試料 03 (比較)	60	A	C	B
試料 04 (本発明)	50	A	B	B
試料 05 (本発明)	25	A	A	B
試料 06 (本発明)	5	A	A	A
試料 07 (本発明)	1 以下	A	A	A

【0120】<実施例2>実施例1の本発明の試料05において画像層側の最外層塗布液に添加した滑り剤分散微粒子を除外する以外は、実施-1と全く同様にして試料25を得た。この試料は、塗布スジや塗布ハジキ及びピンホールの全てを満足するものであった。しかし、熱現像ムラが若干見られ、滑り特性が0.30となり悪化

したが、実用上大きな問題はおこさなかった。以上から本発明においては、滑り剤分散微粒子を含有することが好ましいことが明らかである。

【0121】<実施例3>実施例1の本発明の試料05において画像層側の最外層塗布液に添加したフッ素系界面活性剤(化合物E-1, E-2)を除去する以外は、

実施－１と全く同様にして試料３５を得た。この時の最外層塗布液の表面張力は、３３ダイン／ｃｍであった。これらの試料について、実施例１と同様に全く同様に評価を行った。その結果、実害はないが押し出しコーターの塗布に際し、塗布スピードを１２０ｍ／分に上げた時に若干最初の塗り付けが不安定であった。これに対して、本発明の好ましい態様である試料０５の塗布液は表面張力が２６ダイン／ｃｍであり、高速塗布でも安定したギーサービードを形成し、塗り付けも安定したものであった。これらの結果から、フッ素系界面活性剤の添加が本発明の効果を発揮するのに優れたものであることがわかる。さらに、最外層塗布液からフッ素系界面活性剤（化合物Ｅ－１、Ｅ－２）だけでなく、非フッ素系界面活性剤Ｅ－３も除去する以外は、実施－１と全く同様にして試料３５１を得た。この時の最外層塗布液の表面張力は、３７ダイン／ｃｍであった。これらの試料について、実施例１と同様に全く同様に評価を行った。その結果、実害はないが押し出しコーターの塗布に際し、塗布スピードを１００ｍ／分に上げた時に若干最初の塗り付けとベース接合部での塗布が不安定であった。以上から、最外層塗布液の表面張力が３５ダイン／ｃｍ以下であることは、高速塗布でも安定したギーサービードを形成し、塗り付けも安定したものであることが明白である。

【０１２２】＜実施例４＞実施例１の本発明の試料０５において画像層側のバック側の導電性層の針状導電性アンチモン含有酸化錫微粉末を除去した以外は、実施－１と全く同様にして試料４５を得た。試料０５の導電性が 10^8 であるのに対して、試料４６の導電性は $10^{15} \Omega$ であり、導電性が失活した。これらの試料について、実施例１と同様に評価を行った。その結果、実害はないが反射で詳細に観察した時に、面状が弱いムラを発生することがわかった。これに対して、本発明の好ましい態様である試料０５の塗布液はこれらのムラは全く見られず優れた画像を得ることができた。これらの結果から、導電性層を付与することが、本発明の効果を発揮するのに優れたものであることがわかる。

【０１２３】＜実施例５＞実施例１の本発明の試料０５において支持体の下塗り層の塩化ビニリデン素材をＳＢＲ

化合物に変更する以外は実施－１と全く同様にして試料５５を得た。これらの試料について、実施例１と全く同様に評価を行った。その結果、本発明の塩化ビニリデン下塗り層に代わり、ＳＢＲラテックスを下塗りした比較試料４５は、熱現像に伴う寸法変化率や７５％ＲＨでの経時による寸法変化率、更に D_{min} の点で大きく劣っていた。これらは、印刷感材の長期経時で色ずれの原因となり、短時間での使用に限定されるという制約を有するものであった。

【０１２４】＜実施例６＞実施例１の本発明の試料０５において乳剤面最外層塗布液（上層保護層の塗布液）のｐＨを１Ｎ水酸化ナトリウムでｐＨ７．５に中和して作成・変更する以外は実施例１と全く同様にして試料６５を得た。これらの試料について、実施例１と全く同様に評価を行った。その結果、最外層塗布液をｐＨ７．５にした比較試料６５は、写真性上で D_{min} の点で大きく劣っていた。これはｐＨが高くなったことにより熱現像特性に影響しカブリを発生しやすくなったことが原因である。

【０１２５】

【発明の効果】本発明によれば、塗布スジ、塗布ハジキ及びピンホールが改良され、かつ熱現像時のムラ、傷つき、接着跡が大幅に改良できることが明らかとなった。更に、熱現像後の経時に伴う寸法変化を少なくできる。また、ゴミ付きのない優れた熱現像画像材料を作成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】熱現像機の一構成例を示す側面図である。

【符号の説明】

- 10 熱現像感光材料
- 11 搬入ローラー対
- 12 搬出ローラー対
- 13 ローラー
- 14 平滑面
- 15 加熱ヒーター
- 16 ガイド板
- A 予備加熱部
- B 熱現像処理部
- C 徐冷部

【図1】

